Beitrag zur Kenntnis von Verbindungen der Diphensuccindan-Reihe

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der
Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg.

vorgelegt von

Hans Ott
aus Marburg.

Marburg 1937
Universitäts-Buchdruckerei Joh. Aug. Koch (Dr. C. Hitzeroth)

Angenommen von der Philosophischen Fakultät in Marburg
am 27. Juni 1936

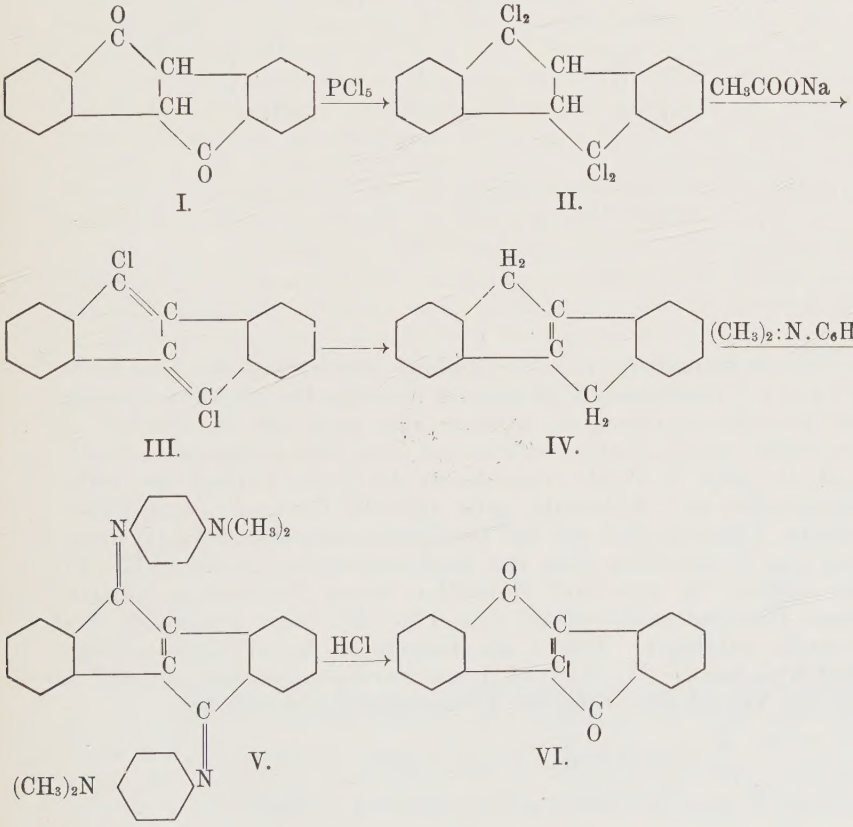
Berichterstatter: Professor Dr. Brand

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juli 1936

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

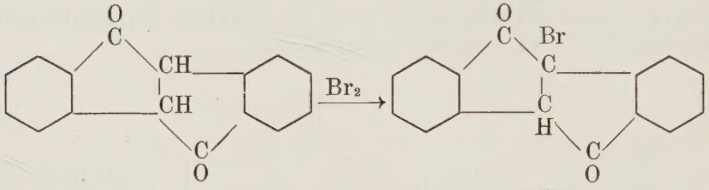
Aus dem zuerst von Reimer[1]) dargestellten Diphensuccindandion-9,12 (I), dessen Konstitution später von Roser[2]) aufgeklärt wurde, hatte K. O. Müller[3]) in einer von K. Brand veranlaßten Arbeit unter anderen auch prachtvoll rote Kristalle einer Verbindung erhalten, die auf Grund ihrer durch die Formeln I bis VI wiedergegebenen Bildungsweise und der Analyse als Diphensuccinden-10-dion-9,12 (VI) angesprochen wurde.



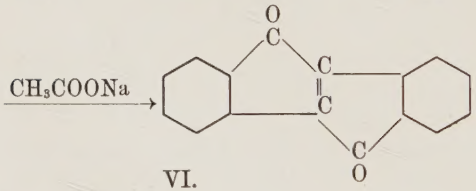
I. II. III. IV. V. VI.

1) Reimer, B. 14. 1802 (1881).
2) Roser, A. 247. 153 (1888).
3) K. O. Müller, Diss. Gießen 1922.

Fleischhauer[4]) hat dann auf Veranlassung von K. Brand die zunächst als Diphensuccinden-10-dion-9,12 (VI) angesehene Verbindung näher untersucht. Die von ihm gewonnenen Ergebnisse ließen sich aber nicht mit der Formel VI in Einklang bringen. Aus diesem Grunde hat dann später W. Gabel[5]) auf Veranlassung von K. Brand die aus Diphensuccindandion-9,12 (I) erhaltene rote Verbindung einer abermaligen Untersuchung unterzogen und zunächst eine bequemere Darstellungsweise für dieselbe ausgearbeitet, die durch folgende Formeln wiedergegeben wird:



I. VII.



VI.

Die so gewonnene rote Verbindung stimmt mit der von K. O. Müller[3]) erhaltenen vollkommen überein. Ihr Molekulargewicht und ihre Zusammensetzung stimmte aber nicht auf die Formel VI, also nicht auf $C_{16}H_8O_2$, sondern auf eine der Formeln $C_{31}H_{16}O_3$, $C_{32}H_{16}O_3$ oder $C_{32}H_{14}O_3$, von denen die erste Formel die wahrscheinlichste ist. Jedenfalls geht aus der Gabel'schen Untersuchung[5]) hervor, daß die aus Diphensuccindandion-9,12 (I) erhaltene rote Verbindung nicht das Diphensuccinden-10-dion-9,12 (VI) ist, sondern ein aus zwei Molekülen dieser Verbindung entstandenes Umwandlungsprodukt, dem eine der eben genannten drei Formeln zukommt. Ueber die Enstehung dieses Umwandlungsproduktes konnte W. Gabel[5]) nur Vermutungen äußern, und er gab mit Vorbehalten folgende Umsetzungsgleichungen an:

$$2\ C_{16}H_8O_2 \longrightarrow C_{31}H_{16}O_3 + CO$$

$$2\ C_{16}H_8O_2 \longrightarrow C_{32}H_{14}O_3 + H_2O$$

$$2\ C_{16}H_8O_2 \longrightarrow C_{32}H_{16}O_3 + O$$

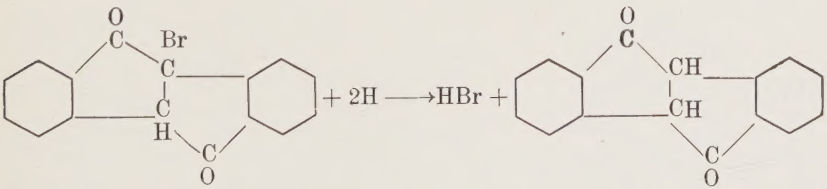
---

4) R. Fleischauer, Diss. Gießen 1923.
5) W. Gabel, Diss. Marburg 1932.

Zunächst stellte ich Versuche zur Aufklärung der Bildungsweise der aus Diphensuccindandion-9,12 (I) in der oben angegebenen Weise erhaltenen roten Verbindung, die anfangs nach den Angaben G a b e l s [5]) dargestellt wurde, an.

Die Überführung von Diphensuccindandion-9,12 (I) in 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) verlief bei der von G a b e l [5]) eingehaltenen Arbeitsweise nicht immer glatt und erforderte auch trotz des Einflusses des Lichtes einer Liliputbogenlampe häufig recht lange Zeit. G a b e l [5]) versetzte die Lösung des Diphensuccindandions-9,12 (I) in Tetrachlorkohlenstoff sofort mit der gesamten Menge Brom. Es lag daher die Vermutung nahe, daß dies die Ursache für den langsamen und unvollkommenen Verlauf der Bromierung des Diphensuccindandions-9,12 (I) sei. Tatsächlich gelang es mir durch langsame Zugabe des nach der Berechnung erforderlichen Broms zu der mit einer Liliputbogenlampe belichteten, siedenden Lösung von Diphensuccindandion-9,12 (I) in Tetrachlorkohlenstoff die Bromierung innerhalb von etwa 30 Minuten unter Verbrauch des gesamten Broms durchzuführen; sie mißlang a u c h n i c h t e i n e i n z i g e s M a l. Die Herstellung von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) ist also auf diesem Wege bequem und in kurzer Frist durchführbar.

Da die Konstitution des 10-Bromdiphensuccindandions-9,12 (VII) bisher noch nicht sicher bewiesen worden ist, so wurde dieser Beweis nachgeholt. Kommt dem 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 wirklich die angenommene Formel VII zu, so sollte sich das in 10-Stellung befindliche Brom leicht durch Wasserstoff unter Rückbildung von Diphensuccindandion-9,12 (I) ersetzen lassen:



VII I.

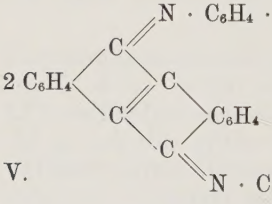
Das ist in der Tat der Fall: 10-Bromdiphensuccindandion konnte in alkoholischer Lösung sowohl mit Zinkstaub als auch mit durch Zinkoxyd-Palladium erregtem Wasserstoff glatt gemäß obiger Gleichung zu Diphensuccindandion-9,12 (I) reduziert werden, und zwar entsprach im letzteren Falle die aufgenommene Menge Wasserstoff der Menge des abgespaltenen Broms.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) mit Natriumazetat in der von G a b e l [5]) beschriebenen Weise wurde die rote Verbindung vom Schmp. 284°

erhalten. Zur Aufklärung der Bildungsweise der roten Verbindung wurde die Umsetzung zwischen 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen, welche die qualitative und quantitative Bestimmung des bei der Reaktion entstehenden Gases erlaubte, untersucht. Zunächst wurde festgestellt, daß bei der Umsetzung zwischen 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) mit Natriumazetat Kohlenoxyd entsteht. Weiterhin konnte durch besondere Versuche ermittelt werden, daß auf zwei Mol abgespaltenen Bromwasserstoff, also auf zwei Mol 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) ein Mol Kohlenmonoxyd gebildet wird:

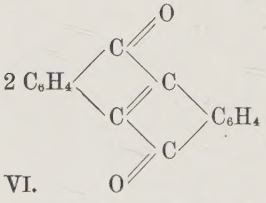
$$2\ CH_3COONa + 2\ C_{16}H_9O_2Br \longrightarrow 2\ CH_3COOH + 2\ NaBr + C_{31}H_{16}O_3 + CO$$

Anschließend wurde festgestellt, daß auch bei der von K. O. Müller [3]) durchgeführten Spaltung des 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imids vom Diphensuccinden-10-dion-9,12 (V) mit Salzsäure Kohlenmonoxyd entsteht, daß mithin die oben angegebene Formulierung V—VI sinngemäß geändert werden muß:



V.

$$+ 8\ HCl + 4\ H_2O \longrightarrow 4\ HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl +$$



VI.

$$\longrightarrow C_{31}H_{16}O_3 + CO$$

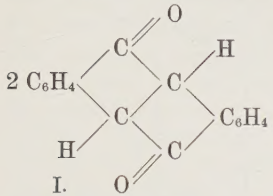
Bei der Herstellung des 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imids des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V) wurden die Vorschriften von K. O. Müller [3]) und von R. Fleischhauer [4]) eingehalten, denen nichts zuzufügen ist.

Wiederholt ist in letzter Zeit Selenigsäureanhydrid als Dehydrierungsmittel empfohlen worden [6]). Deshalb wurde versucht Diphensuccindandion-9,12 (I) unmittelbar mit Hilfe von Selenig-

---

6) z. B. I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, C. 1931. 2030.

säureanhydrid zu der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ zu dehydrieren. Der Versuch entsprach durchaus der Erwartung: Beim Kochen einer Lösung von Diphensuccindandion-9,12 (I) in Eisessig mit Selenigsäureanhydrid wurde in ausgezeichneter Ausbeute die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ gemäß folgender Gleichung erhalten:



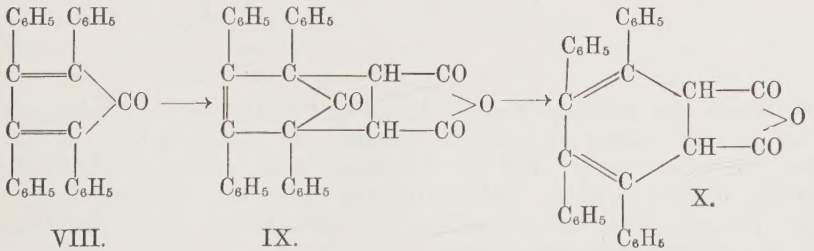
$$+ SeO_2 \longrightarrow Se + 2\,H_2O + CO + C_{31}H_{16}O_3$$

I.

Die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ ist nun auf einem viel kürzeren und bequemeren Wege zugänglich als bisher.

Die Aufklärung der Konstitution der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ ist bisher noch nicht gelungen. Wie weiter unten gezeigt werden wird, gelang es weder durch Reduktion, noch durch Oxydation derselben zu bekannten, wohldefinierten Verbindungen zu gelangen, die einen sicheren Schluß auf die chemische Konstitution der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ zulassen.

Vor einiger Zeit haben W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken[7]) nach der Methode von Diels und Alder[8]) aus Tetraphenylcyclopentadienon (VIII) und Maleinsäureanhydrid das Endocarbonyl-tetraphenyldihydrophthalsäureanhydrid (IX) erhalten, welches beim Erhitzen z. B. in Chlorbenzol (Sdp. 132°) Kohlenmonoxyd abspaltet und in Tetraphenyldihydrophthalsäureanhydrid (X) übergeht:



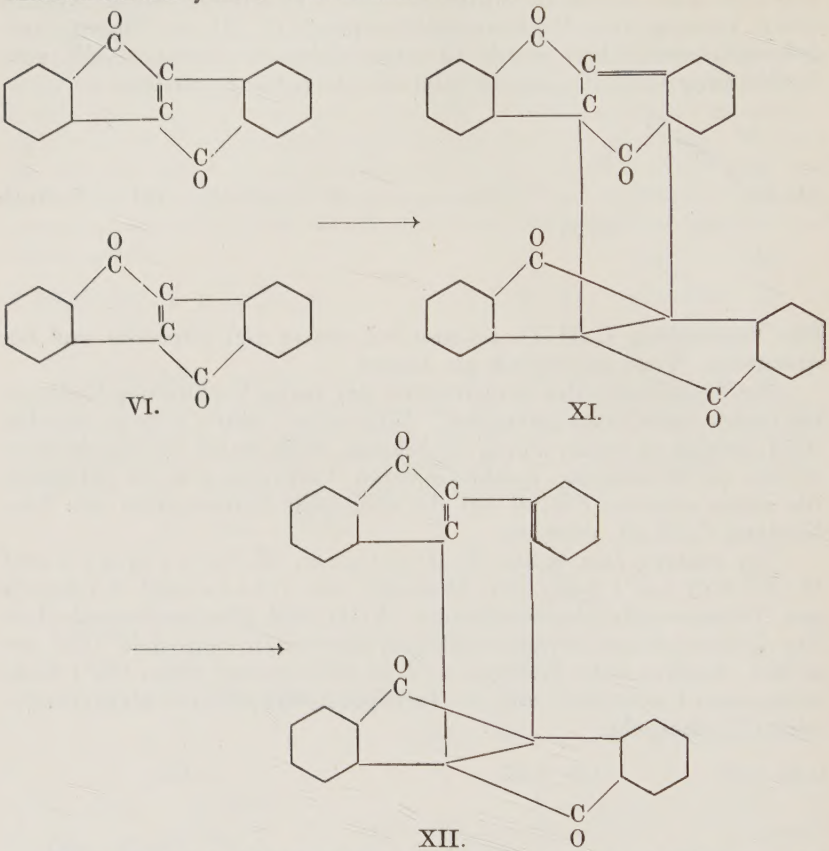
VIII. IX. X.

Dies legt die Vermutung nahe, daß in ähnlicher Weise auch die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ aus zwei Molekülen Diphensuccinden-10-dion-9,12 (VI) entsteht, wobei das eine Molekül die Rolle des von Dilthey und seinen Mitarbeitern[7]) angewandten Te-

7) W. Dilthey, W. Schommer und O. Trösken, B. 66. 1627 (1933).

8) O. Diels und Alder, A. 460. 98 (1928); Z. ang. Ch. 42. 911 (1929).

traphenylcyclopentadienons (VIII), das andere die Rolle des Maleinsäureanhydrids übernehmen würde:



VI. XI. XII.

Wenn sich auch ein Modell dieser und ähnlicher Verbindungen, auf die nicht näher eingegangen werden soll, aufbauen läßt, so fehlen, wie schon gesagt, für die Annahme einer solchen Verbindung bisher sichere Beweise. Ich muß mich daher darauf beschränken, die Versuche mitzuteilen, welche zur Aufklärung der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ unternommen wurden.

Versuche, das als Zwischenverbindung angenommene Diphensuccinden-10-dion-9,12 (VI) mit Hilfe von Maleinsäureanhydrid zu fassen, führten zu keinem Ergebnis.

Bei der katalytischen Reduktion [9]) in Eisessiglösung bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle nahm die Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ etwa

9) C. Mannich und E. Thiele, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 26. 36. (1916).

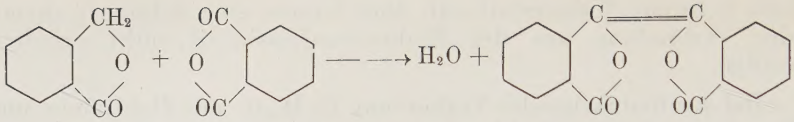
5 bis 6 Atome Wasserstoff auf, doch konnte eine definierte chemische Verbindung aus der Reduktionsflüssigkeit nicht erhalten werden.

Bei der Reduktion der Verbindung $C_{21}H_{16}O_2$ mit Zinkspänen und Eisessig wurde eine farblose gut kristallisierende Verbindung vom Schmp. 276° erhalten, welche beim Schmelzen unter anderen unbekannten Substanzen auch die rote Verbindung $C_{21}H_{16}O_2$ lieferte. Die farblose Verbindung enthält nach der Analyse 82,5 Prozent C, 5,0 Prozent H und 12,5 Prozent O, ihr Molekulargewicht in Kampfer wurde zu 778 bis 780 gefunden. Sichere Schlüsse auf die genetischen Beziehungen des farblosen Reduktionsproduktes vom Schmp. 276° zu der roten Verbindung vom Schmp. 284° lassen sich aus den gefundenen Analysenergebnissen nicht ziehen. Natürlich kann man Vermutungen äußern: z. B., daß die farblose Verbindung eine pinakonartige Konstitution besitzt und infolgedessen beim Schmelzen neben anderen Verbindungen die rote Verbindung $C_{21}H_{16}O_2$ zurückliefert.

Auch die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Oxydation der Verbindung $C_{21}H_{16}O_2$ führte zu keinem sicheren Ergebnis. Es scheint, daß diese mit Wasserstoffsuperoxyd in Pyridin im Wesentlichen in derselben Weise wie mit Chromsäure in Eisessiglösung verläuft. Beidemale wurde als Hauptprodukt eine farblose Verbindung erhalten, deren Schmp. über 300° lag.

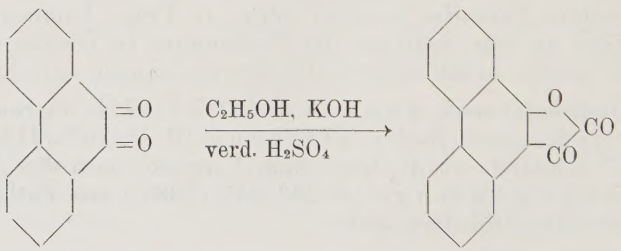
Die besten Ergebnisse hatte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig. Die hierbei als Hauptprodukt erhaltene Verbindung schmolz bei 315° unter Aufschäumen. Nach der Analyse enthielt sie (Durchschnittswerte) 79,0 Prozent C, 3,8 Prozent H und 17,2 Prozent O. Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in den üblichen Lösungsmitteln konnte ihre Molekulargewichtsbestimmung nur in Dioxan ausgeführt werden, wobei die auffallende, bisher noch nicht aufgeklärte Beobachtung gemacht wurde, daß ihr Molekulargewicht bei aufeinanderfolgenden Messungen in derselben Lösung immer niedriger gefunden wurde z. B. 532, 445, 415, 399, 337 und 521, 360, 194. Etwaiger Einfluß von Feuchtigkeit dürfte, wie besondere Versuche zeigten, nicht in Frage kommen. Eher könnte man an eine Spaltung der Verbindung in Dioxan glauben, wofür die weiter unten mitgeteilten Beobachtungen sprechen.

Da Diphthalyl nach A d o r (A. 164. 230. [1872]) oberhalb 300°, nach G r a e b e u n d S c h m a l z i g a u g (B. 15. 1673. [1882]) bei 334—335° schmilzt, wurde dieses zum Vergleich nach den Angaben von G r a e b e u n d G u y e (A. 233. 241. [1886]) aus Phthalid und Phthalsäureanhydrid dargestellt:



Es schmolz bei 308° und der Mischschmp. mit dem aus der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ erhaltenen Oxydationsprodukt lag bei 290°. Demnach ist letzteres nicht mit Diphthalyl identisch.

Die Verbindung vom Schmp. 315° färbt sich beim Kochen mit wässerigem Alkali, oder mit Soda gelb, ohne sich indessen in nennenswerter Menge zu lösen und auch von kochendem Alkohol wird sie nur wenig aufgenommen. Dagegen löst sie sich in alkoholischer Kalilauge beim Erwärmen rasch zu einer schwach gelben Lösung. Wurde diese Lösung mit Salzsäure angesäuert, so schieden sich farblose Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 214° schmolzen. Zunächst wurde diese Verbindung für Phthalsäure gehalten (Schmp. 203° und 213°), da sie mit Resorcin und Chlorzink eine fluoreszierende Verbindung gab. Aber die Analyse sprach gegen diese Annahme. Ihr Kohlenstoffgehalt wurde zu 77,45 bzw. 76,4 Prozent, ihr Wasserstoffgehalt zu 3,4 bzw. 3,9 Prozent gefunden, während Phthalsäure 57,8 Prozent C und 3,6 Prozent H und Phthalsäureanhydrid 64,8 Prozent C und 2,7 Prozent H enthält. Das Molekulargewicht der Säure wurde in Dioxan zu 321 bis 327 gefunden. Die Verbindung konnte in alkoholischer Lösung mit wässeriger Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert werden, und zwar kamen auf ein KOH 254 g der Verbindung. Legt man diesen Wert für das Molekulargewicht der Säure unter der Annahme zu Grunde, daß die Säure einbasisch ist, so würde die Analyse auf eine Verbindung der Formel $C_{31}H_{16}O_3$ stimmen. Ein Lakton dieser Zusammensetzung wurde von R. Meyer und O. Spengler[10]) beschrieben, das Oxyphenanthryglyoxylsäureanhydrid, das aber gelb aussieht und bei 221° schmilzt. Zum Vergleich wurde diese Verbindung nach den Angaben von R. Meyer und O. Spengler[10]) hergestellt:



10) R. Meyer und O. Spengler, B. 38. 440 (1905).

Sie zeigte die von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften und ist nicht identisch mit der farblosen Verbindung vom Schmp. 214°.

Bei der Zinkstaubdestillation lieferte die Verbindung eine ölige, bisher noch nicht kristallisierende Substanz, welche über die Natur der Verbindung vom Schmp. 214° auch keinen Aufschluß gab.

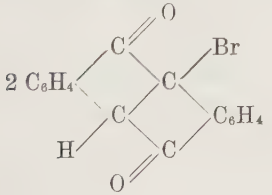
Auch die Oxydation der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit Permanganat in Azeton führte zu keinem Ergebnis.

Teil II.

Bei der Wechselwirkung zwischen 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) und Natriumazetat in Alkohol nimmt die Flüssigkeit zunächst tiefviolette Farbe an, die rasch über Braun unter Abscheidung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ in Orange übergeht. In der Absicht den Träger dieser violetten Färbung in fester Form zu erhalten, wurde das Natriumazetat durch andere Bromwasserstoff abspaltende Verbindungen ersetzt, und zwar durch aliphatische, aromatische, hydroaromatische und cyclische Amine. Das gewünschte Ergebnis wurde nicht erreicht, sondern es wurde je nach der Art des angewandten Amins und der Versuchsbedingungen entweder die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ neben anderen nicht definierbaren Produkten, oder aber neue Verbindungen der Diphensuccindan-Reihe erhalten.

A. Beim Kochen der alkoholischen Lösung von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) mit Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, oder Diaethylamin nahm die Reaktionsflüssigkeit zwar die violette Zwischenfarbe an, es entstand wohl auch etwas von der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$, aber die Hauptmenge der Reaktionsprodukte waren farblose bis orangefarbene Stoffe, die nicht kristallisierten und nicht in analysenreiner Form zu erhalten waren. Näheres ist im Versuchsteil angeführt.

B. a) Kochen der alkoholischen Lösung von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) mit Pyridin führte zu etwa den gleichen Ergebnissen, wie Kochen mit Natriumazetat:



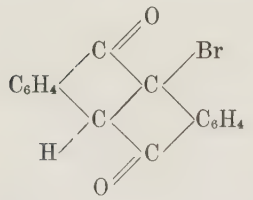
$$+ 2\,C_5H_5N \longrightarrow 2\,C_5H_5N \cdot HBr + CO + C_{31}H_{16}O_3$$

VII.

Es entstand also als Hauptprodukt die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$.

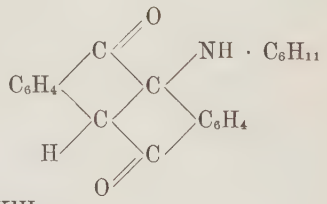
b) Beim Ersatz des Pyridins durch Piperidin wurde neben der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ auch eine Stickstoff enthaltende Verbindung vom Schmp. 166,5° in ganz geringer Menge erhalten, auf deren Zusammensetzung die Analyse aber keinen eindeutigen Schluß erlaubte.

c) Beim Kochen der alkoholischen Lösung von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) mit einem Überschuß an Hexahydroanilin entsteht bei tropfenweiser Zugabe des letzteren unter vorübergehender Violettfärbung die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$. Bei rascher Zugabe von Hexahydroanilin tritt zwar auch vorübergehend schwache Violettfärbung auf, aber statt der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurde eine gut kristallisierende, leuchtend gelbe Verbindung der Zusammensetzung $C_{22}H_{21}O_2N$, also das 10-Hexahydroanilino-diphensuccindandion-9,12 gemäß folgender Gleichung erhalten:



$$+ 2\ C_6H_{11}NH_2 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \cdot HBr +$$

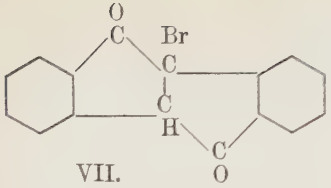
VII.



XIII.

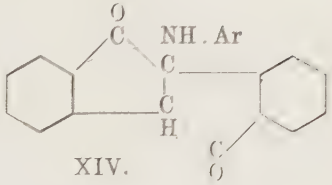
Hexahydro-o-Toluidin lieferte unter denselben Bedingungen weder in nennenswerter Menge die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$, noch eine stickstoffhaltige Verbindung. Isoliert wurde nur eine farblose, halogen- und stickstoffreie Verbindung vom Schmp. 203 bis 204°, wahrscheinlich nicht ganz reines Diphensuccindandion-9,12. Die Entstehung des letzteren ist noch nicht geklärt.

D. Sehr glatt reagiert 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 (VII) unter Bildung von 10-Arylamino-Diphensuccindandionen-9,12 gemäß folgender Gleichung:

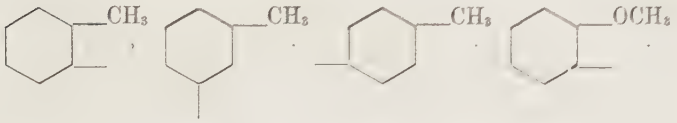


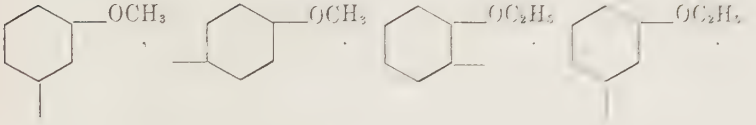
VII.

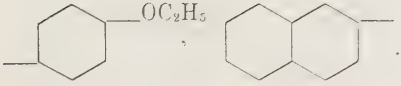
$+ 2\,ArNH_2 \longrightarrow ArNH_3Br +$



XIV.

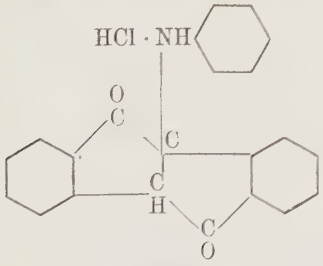
Ar = C_6H_5, 





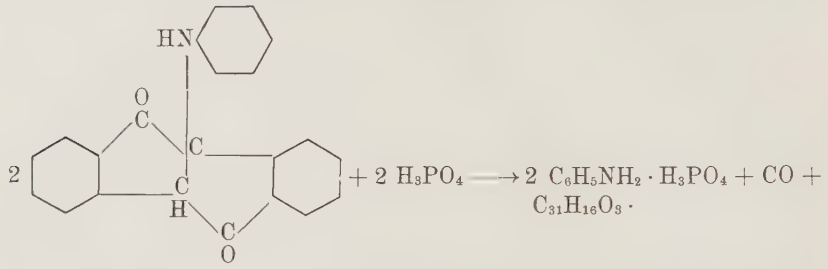
mit Anilin, o-,m- und p-Toluidin, o-,m- und p-Anisidin, o-,m- und p-Phenetidin und β-Naphthylamin. Mit α-Naphthylamin und Diphenylamin konnten einheitliche Verbindungen nicht erhalten werden.

Die dargestellten 10-Arylamino-diphensuccindandione-9,12 sind gut kristallisierende Verbindungen, von ausgesprochen gelber Farbe. Sie bilden mit Mineralsäuren farblose Salze, z. B. das 10-Anilino-diphensuccindandion-9,12 das farblose Chlorhydrat der Formel:



XV.

Bei längerem Kochen mit Mineralsäuren, am schnellsten mit einer Mischung aus konzentrierter Phosphorsäure und Eisessig, spalten die 10-Arylamino-diphensuccindandione-9,12 den Arylaminorest ab, und es entsteht die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$:



10-m-Anisidino-diphensuccindandion-9,12 und 10-m-Phenetidinodiphensuccindandion-9,12 gaben mit Eisessig-Phosphorsäure-Gemisch jedoch nur eine dunkelrotbraune Lösung, aus der keine roten Kristalle gewonnen werden konnten.

Versuchsteil.

Teil I.

1. Ausgangsmaterial.

1. Darstellung von Benzylzyanid. [11])

Eine Mischung von 300 ccm Benzylchlorid und 300 ccm Alkohol wurde in einem 1-L-Rundkolben auf einem Babotrichter am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und nach Entfernen der Flamme vorsichtig mit einer heißen Lösung von 180 g reinem Kaliumzyanid (Grießform) in 200 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wurde vier Stunden lang gekocht. Dabei schied sich Kaliumchlorid ab und die Farbe des Kolbeninhalts ging allmählich über Orangerot in Tiefbraun über. Nach Abkühlung wurde die Flüssigkeit aus dem Kolben in einen großen Scheidetrichter gebracht und die untere, aus Kaliumchloridlösung bestehende Schicht abgelassen. Die nach Zusatz von ungefähr 200 ccm Aether noch abgeschiedene Kaliumchloridlösung wurde ebenfalls abgetrennt. Dann wurden Alkohol und Aether abdestilliert und der Rückstand über Nacht mit Kalziumchlorid getrocknet. Am nächsten Tag wurde in einen $^1/_2$-L-Kolben filtriert und der zwischen 220 und 240° übergehende, fast farblose Anteil für sich aufgefangen, der sich zur Weiterverarbeitung als genügend rein und sogar geeigneter erwiesen hat, als ganz reines Benzylzyanid. Ausbeute bis zu 80 Prozent der Theorie. Der Vorlauf wurde bei der nächsten Benzylzyaniddarstellung mitverwendet.

Die von W. Gabel [5]) beschriebene Beobachtung, daß sich aus dem bei 220 bis 240° übergehenden Benzylzyanid beim Stehen farblose Kristalle abscheiden, konnte ich bestätigen. Bei der Untersuchung einer gesammelten Probe solcher Kristalle stellte sich heraus, daß diese aus Ammoniumchlorid bestanden.

2. Darstellung von Phenylzimtsäurenitril. [12])

In einer Porzellanschale wurden 100 g (= 95,3 ccm) Benzylzyanid und 95 g (= 91,3 ccm) Benzaldehyd gemischt und langsam mit einer Lösung von 4 g Natrium in 70 ccm absolutem Alkohol unter Umrühren versetzt. Die unter Selbsterwärmung entstandene feste Masse wurde nach dem beim Abkühlen erfolgten vollständigen Erstarren mit Wasser gut verrieben, abgesaugt und getrocknet.

Das so gewonnene rohe Phenylzimtsäurenitril war für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 80 bis 90 Prozent der Theorie.

---

11) Mann, B. 14. 1645 (1881). W. Gabel, Diss. Marburg 1932.

12) K. O. Müller, Diss. Gießen 1923. W. Elbs, Diss. Gießen 1924. W. Gabel, Diss. Marburg 1932.

3. Darstellung von Diphenylbernsteinsäuredinitril. [12])

Hierzu wurde ein mit zwei Hälsen versehener 1-L-Rundkolben verwendet. Auf den einen Hals war ein Rückflußkühler aufgesetzt, durch den anderen führte ein Trichter mit langem, schwach gebogenem Rohr bis auf den Boden des Kolbens. In dem Kolben wurden zunächst 100 g rohes Phenylzimtsäurenitril in 200 ccm Alkohol durch Erwärmen im Babotrichter gelöst. Dann wurde eine heiße Lösung von 40 g Zyankalium in 70 ccm Wasser durch den Trichter zu der siedenden alkoholischen Lösung des Phenylzimtsäurenitrils langsam zugegeben. Alsbald schied sich ein braunes, sandiges Pulver ab. Nach eineinhalbstündigem Sieden wurde ebenfalls durch den Trichter eine Lösung von 70 g Ammoniumchlorid in 105 ccm siedendem Wasser langsam zugegeben und die Mischung noch eine halbe Stunde im Sieden gehalten. Zum Schluß wurde durch den Trichter vorsichtig zu der noch heißen Flüssigkeit konzentrierte Chlorwasserstoffsäure in kleinen Portionen zugesetzt, bis oben in den Kolben eingehängtes Lackmuspapier beim Umschütteln eben saure Reaktion des Kolbeninhalts anzeigte. Dann wurde der Kolben ganz mit Wasser gefüllt, wobei eine ziemlich starke Fällung auftrat. Nach dem Erkalten wurde das entstandene Diphenylbernsteinsäuredinitril und das noch unveränderte Phenylzimtsäurenitril abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Um auch das noch unveränderte Phenylzimtsäurenitril in Diphenylbernsteinsäuredinitril zu verwandeln, wurde das Rohprodukt nochmals in der eben beschriebenen Weise mit Kaliumzyanid, Ammoniumchlorid und Salzsäure behandelt. Das dann nach Verdünnen mit Wasser und Erkalten abgesaugte und mit heißem Wasser gewaschene Diphenylbernsteinsäuredinitril wurde in einem Rundkolben mit etwa 150 ccm Alkohol ganz kurze Zeit erwärmt, noch warm abgesaugt und mit etwa 100 ccm Alkohol nachgewaschen. So erhielt ich ein schneeweißes Diphenylbernsteinsäuredinitril, das zur Verseifung geeignet war. Ausbeute bis zu 80 Prozent der Theorie.

4. Darstellung von Diphenylbernsteinsäure. [12])

In einem 500 ccm fassenden Rundkolben, der durch Schliff mit einem Rückflußkühler verbunden war, wurden 80 g Diphenylbernsteinsäuredinitril mit einem Gemisch von 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 80 ccm Wasser zwei Stunden lang auf einem Heiztrichter im Sieden gehalten. Der Kolbeninhalt wurde noch heiß in eine Porzellanschale gegossen, in der die entstandene Diphenylbernsteinsäure beim Erkalten zu einer bröckeligen Masse erstarrte, von der die Schwefelsäure abgegossen werden konnte. Nach Zerreiben, Waschen mit Wasser und Trocknen wurde die

rohe Diphenylbernsteinsäure zur weiteren Reinigung in heißer 30-prozentiger Natronlauge gelöst und aus der filtrierten Lösung noch heiß mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure wieder ausgefüllt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die so gereinigte Diphenylbernsteinsäure bildete nach dem Zerreiben ein schneeweißes feines Pulver.

Beim Lösen der rohen Diphenylbernsteinsäure in der heißen Natronlauge bleibt meist eine weiche, grün gefärbte, beim Erkalten glashart werdende, Masse zurück. Dadurch wird die von W. Gabel[5]) angegebene Ausbeute von 98 Prozent der Theorie oft weit unterschritten. Aus diesem Grunde wandte ich statt Schwefelsäure auch Phosphorsäure und alkoholische Kalilauge zur Verseifung des Dinitrils an. Im letzteren Falle erhielt ich aber in der Hauptsache die für die Diphensuccindandionbildung wenig geeignete, niedrig schmelzende meso-Diphenylbernsteinsäure. Ich kam deshalb schließlich wieder auf Schwefelsäure zurück, mit der ich immer noch die besten Ergebnisse erzielte.

5. Darstellung von Diphensuccindandion—9,12.[12])

In einem 400 ccm Becherglas wurden 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf 135° erhitzt und 10 g fein gepulverte, vollkommen trockene Diphenylbernsteinsäure hineingeschüttet. Beim Umrühren mit dem Thermometer löste sich die Säure in knapp einer Minute und es entstand eine tiefbraune Flüssigkeit, die sofort in einem Guß langsam in etwa 120 ccm kaltes Wasser eingegossen wurde, das sich in einem 1000 ccm Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas befand. Dann wurde sofort mit 400 cmm kaltem Wasser unter Umschwenken verdünnt, nach kurzem Abkühlen (auf etwa 70°) abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das so gewonnene rohe Diphensuccindandion wurde aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff unter Zugabe einer kleinen Menge Sorboid II umkristallisiert. Es bestand dann aus vollkommen farblosen Kristallen. Ausbeute 37 bis 40 Prozent der Theorie.

6. Darstellung von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12.[5])

Die zur Darstellung des 10-Bromdiphensuccindandions benutzte Apparatur bestand aus einem weithalsigen Schliffkolben aus Jenaer Glas (W. Gabel[5]) benutzte zuerst einen Uviolglaskolben, was sich jedoch später als nicht notwendig erwies) mit eingeschliffenem Rückflußkühler, an den oben seitlich ein Abzugsrohr angesetzt war. Dieses stand durch ein langes Glasrohr mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung, durch die der bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoff abgesaugt wurde. Ein oben in den Rückflußkühler eingesetzter Tropftrichter mit unter dem Hahn zweimal recht-

winklig gebogenem langen, durch den Kühler bis in den Reaktionskolben reichenden Glasrohr diente dazu, das Brom in den Kolben einzubringen. Der Kolben stand auf einem Wasserbad, dicht daneben eine Leitz-Liliput-Bogenlampe. In dem Kolben wurden 4,7 g Diphensuccindandion mit 120 ccm Tetrachlorkohlenstoff zum Sieden erhitzt, dann durch die Bogenlampe möglichst intensiv belichtet, während aus dem Tropftrichter 21 ccm einer Lösung von 5,07 ccm Brom in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff (das sind also 3,18 g Brom) langsam zutropften.

W. Gabel[5]) hat bei der Darstellung des 10-Bromdiphensuccindandions, wohl um sofort die Reaktionsteilnehmer in möglichst hoher Konzentration zusammen zu bringen, gleich die ganze Bromlösung auf einmal zufließen lassen. Dabei war stets ein Teil des Broms und des Diphensuccindandions selbst bei Anwendung sorgfältigst gereinigter Reagentien noch nach einstündigem Belichten und Erhitzen unverändert. In der Annahme, daß das Licht der Bogenlampe umso besser wirken müsse, je weniger gefärbt die Reaktionsflüssigkeit sei, gab ich die Bromlösung nur langsam zu, so daß die Reaktionsflüssigkeit infolge des Bromverbrauchs niemals dunkele Farbe annahm. Auf diese Weise erreichte ich, daß die Reaktion meist bereits nach 20 Minuten unter restlosem Verbrauch des Gesamtbroms beendet war. Die Ausbeute an 10-Bromdiphensuccindandion war unter diesen Bedingungen sehr gut.

Sofort nach beendeter Bromierung wurde der noch heiße, schwach gelb gefärbte Kolbeninhalt in einen Erlenmeyer gegossen und der Tetrachlorkohlenstoff, der für dieselbe Reaktion ohne weiteres wieder brauchbar war, abdestilliert. Der Kolbenrückstand wurde sofort mit etwa 100 ccm kaltem Methanol übergossen, in dem er sich zunächst restlos löste. Nach ganz kurzer Zeit schied sich das 10-Bromdiphensuccindandion in farblosen Blättchen ab. Es wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol, dem eine Spur Chlorwasserstoffsäure zugesetzt war, rein erhalten und schmolz dann bei 147°. (korr.)

Reduktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 zu Diphensuccindandion-9,12.

a) Durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol.

1,0 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 wurden mit 3—4 g Zinkstaub, der mit einem Tropfen Quecksilberchloridlösung angeätzt war, und 30 ccm Alkohol drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die abfiltrierte heiße Flüssigkeit schied sofort schneeweiße Kristalle ab. Diese waren halogenfrei (CuO-Probe), lösten sich in Natronlauge mit gelber Farbe und schmolzen ohne vorheriges Umkristallisieren sofort scharf bei 211°. Diphensuccindan-

dion aus Alkohol umkristallisiert schmilzt bei 211°. Mischschmelzpunkt mit Diphensuccindandion 211°.

b) Mit durch Zinkoxyd-Palladium erregtem Wasserstoff.

Eine Anreibung von 2 bis 3 g reinstem Zinkoxyd mit 10 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser und 10 ccm 0,2prozentiger Palladiumchlorürlösung wurde in einer Schüttelente im Wasserstoffstrom solange geschüttelt, bis die Dunkelfärbung nicht mehr zunahm (etwa 10 Minuten).

Nach Zusatz einer Anreibung von 1,5 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 in 50 ccm Alkohol wurde die ganz mit reinem Wasserstoff gefüllte Ente mit der Wasserstoffbürette verbunden und geschüttelt. Aufgenommen wurden, und zwar innerhalb weniger Minuten ohne Wärmezufuhr, 96 ccm Wasserstoff. Das Reduktionsgemisch wurde in einem Kolben auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat schied sofort schneeweiße Kristalle ab, die halogenfrei waren, sich in Lauge mit gelber Farbe lösten und bei 211° schmolzen. Mischschmp. mit Diphensuccindandion 211°. Die bei der Reduktion des 10-Bromdiphensuccindandions-9,12 entstandene Br'-Menge entsprach der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs.

Zur Titration von $^1/_5$ des Br'-haltigen Filtrats nach Volhard wurden 8,2 ccm, für das Gesamtfiltrat demnach 41,0 ccm n/10 $AgNO_3$ verbraucht. 0,02 g $PdCl_2$ verbrauchen 2,25 ccm n/10 $AgNO_3$, auf die aus 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 gebildeten Bromionen entfallen also 38,75 ccm n/10 $AgNO_3$. 38,75 ccm n/10 $AgNO_3$ entsprechen 309,3 mg Br', oder 1,211 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12, die reduziert worden sind. 1,211 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 verbrauchen zu ihrer Reduktion der Theorie nach 86,7 ccm H_2 von 0° bei 760 mm. Zu dem Versuch wurden 92 ccm H_2 von 12° bei 739 mm über Wasser, entsprechend 84,5 cmm H_2 von 0° bei 760 mm trocken verbraucht.

7. Darstellung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ [5]).

Zur Darstellung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurde das 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 nicht durch Umkristallisieren gereinigt, sondern der nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Erlenmeyer hinterbleibende Rückstand mit etwa 50 ccm Alkohol übergossen, in dem er sich sofort restlos auflöste. Dann wurden gleich 1,64 g wasserfreies Natriumazetat zugegeben, mit einem Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasserbad erwärmt. Sofort nach Zugabe des Natriumazetats schäumte die Mischung unter Dunkelviolettfärbung auf. Beim Kochen auf dem Wasserbad schlug die Farbe der Flüssigkeit in wenigen Minuten in Braun, dann in Rot um, und es schieden sich rote Kristalle ab. Nachdem die Reaktions-

flüssigkeit noch einige Zeit im Sieden gehalten worden war, im Ganzen etwa ½ Stunde, wurde die abgeschiedene Verbindung noch heiß abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen. Die prachtvoll glänzenden roten Kristalle zeigten den Schmp. 281°, waren also sofort fast rein. (Reine rote Verbindung schmilzt bei 284°.)

2. Versuche zur Aufklärung der Bildungsweise und der Konstitution der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$.

I. Nachweis der Entstehung von Kohlenoxyd bei der Darstellung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ aus 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und Natriumazetat.

In einem mit Einleitungsrohr versehenen Siedekolben wurden 0,1 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12, 0,03 g entwässertes Natriumazetat und 10 ccm Alkohol gebracht. Auf den Siedekolben war ein eingeschliffener Rückflußkühler aufgesetzt, an den oben durch ein Glasrohr nacheinander eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, eine Waschflasche mit Barytwasser und zwei Waschflaschen mit Palladiumchlorürlösung + 5prozentige Natriumazetatlösung angeschlossen waren. Vor dem Einleitungsrohr am Siedekolben waren angeschlossen: Eine Waschflasche mit 50prozentiger Kalilauge und eine Waschflasche mit Palladiumchlorürlösung zum Reinigen eines Luftstromes, der einem Gasometer entnommen wurde. Der in der oben angegebenen Weise beschickte Siedekolben wurde, nachdem das Einleitungsrohr mit einer Klemmschraube verschlossen worden war, langsam auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Sehr bald schieden sich Kristalle der roten Verbindung ab, und es wurde nun nach Öffnung der Klemmschraube langsam ein Luftstrom durch den Siedekolben und durch die an diesen angeschlossenen Absorptionsgefäße geleitet. Nach kurzer Zeit begann die Palladiumchlorürlösung in der ersten Waschflasche sich dunkel zu färben, bald auch in der zweiten und es schieden sich schwarze Flocken von Palladium ab.

Zur quantitativen Bestimmung des entstandenen Kohlenoxyds durch Wägung des abgeschiedenen Palladiums eignete sich die beschriebene Apparatur nicht.

II. Quantitative Bestimmung des bei der Darstellung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ aus 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und Natriumazetat entstehenden Kohlenoxyds.

Die Apparatur bestand aus einem weithalsigen 50 ccm Stehkölbchen mit dreifach durchbohrtem, gut passendem Gummistopfen. Die Gummistopfen-Bohrungen nahmen auf: 1. Einen kleinen Wasserkühler, dessen inneres Kühlrohr etwa 20 cm Länge

und 0,7 cm lichte Weite besaß. Das untere Ende des Kühlrohrs ragte nur $^1/_2$ mm aus dem Gummistopfen in den Kolben hinein. Sein oberes Ende war durch einen etwa 15 cm langen Gummischlauch mit einem Azotometer verbunden. 2. Ein bis dicht auf den Boden des Kölbchens reichendes Glasrohr, welches durch Druckschlauch und Klemmschraube verschlossen werden konnte, zum Einleiten eines gewaschenen Kohlendioxydstromes. 3. Einen kleinen Tropftrichter, dessen zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr zu einer Kapillare ausgezogen war.

Zu Beginn des Versuchs wurden in das trockene Kölbchen 1 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 0,28 g geschmolzenes Natriumazetat gebracht und durch Schütteln gemischt. Dann wurde das Rohr des Tropftrichterchens voll Alkohol gesaugt, in das Trichterchen bei geschlossenem Hahn 20 cm Alkohol gegeben und die Apparatur zusammengesetzt. Bei leerem Azotometer und gesenkter, mit 50-prozentiger Kalilauge gefüllter Birne, wurde nun die Luft durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom aus der Apparatur in üblicher Weise vollkommen verdrängt. Dann wurde der Druckschlauch zum Kohlensäureentwickler abgeklemmt und der im Tropftrichter befindliche Alkohol in das Kölbchen geblasen, wobei aber das Rohr des Trichterchens mit Alkohol vollkommen gefüllt blieb, so daß keine Luft in das Kölbchen gelangen konnte. Nach Schließen des Trichterchens wurde das Wasserbad unter dem Reaktionskölbchen angeheizt. Das durch die Erwärmung in das Eudiometer gelangende Gas wurde zunächst vollständig absorbiert, aber nach und nach stiegen größere Blasen hoch. Damit das entwickelte Gas langsam in kleinen Blasen in das Azotometer eintrat, wurde der Kolbeninhalt ganz allmählich innerhalb 30 Minuten zum Sieden erhitzt. So wurde erreicht, daß nach dieser Zeit kaum mehr Gasentwicklung erfolgte. Jetzt wurde die Verbindung zum Kohlensäureentwickler wieder geöffnet und unter gleichzeitiger Wegnahme der Flamme das sich abkühlende Kölbchen und der Rückflußkühler mit Kohlendioxyd ausgespült. Nach kurzer Zeit stiegen im Azotometer so winzige Bläschen hoch, daß der Versuch als beendet angesehen werden konnte.

Gefunden wurden 34,6 ccm CO bei 753 mm und 13,5 °. Nach der Gas-Reduktions-Tabelle in den logarithmischen Rechentafeln von Küster-Thiel entspricht das 32,7 ccm CO von 0 ° bei 760 mm.

Bei der Titration der stark mit Wasser verdünnten und filtrierten Reaktionsflüssigkeit mit 0,1n-Silbernitratlösung nach Volhard wurden 28,2 ccm von der letzteren verbraucht, die 0,882 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12, die sich unter Bildung von Br^- umgesetzt haben, entsprechen. Wenn aus 2 Molekülen 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 ein Molekül Kohlenoxyd entsteht, hätten aus 0,882 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 der Theorie nach

0,03945 g Kohlenoxyd, oder 31,6 ccm bei 0° und 760 mm entstehen müssen.

III. Nachweis der Entstehung von Kohlenoxyd bei der Darstellung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ durch Spaltung des 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imids vom Diphensuccinden-10-dion-9,12 mit Salzsäure.

1. Darstellung von 9,9,12,12-Tetrachlordiphensuccindan (II) und 9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11 (III)[3][4].

Die Mischung von 6 g Diphensuccindandion-9,12 und 12 g Phosphorpentachlorid wurde in einem kleinen Rundkölbchen mit einer Sparflamme vorsichtig bis zum Beginn der Reaktion erhitzt und dann die Sparflamme entfernt. Die Reaktion schritt durch die ganze Mischung fort, welche dabei flüssig wurde. Das hierbei entstandene 9,9,12,12-Tetrachlordiphensuccindan (II), welches nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 135° schmilzt, verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht Chlorwasserstoff und geht in 9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11 (III) über. Deshalb wurde das 9,9,12,12-Tetrachlordiphensuccindan (II) garnicht isoliert, sondern das erhaltene Reaktionsprodukt sofort folgendermaßen auf 9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11 (III) verarbeitet: Die aus Diphensuccindandion-9,12 und Phosphorpentachlorid entstandene Masse wurde nach dem Erkalten mit 30 ccm über Natrium getrocknetem Benzol übergossen und unter häufigem Umschütteln einige Tage lang stehen gelassen, wobei dauernd Chlorwasserstoff entwich. Dann wurden einige Kubikzentimeter absoluter Alkohol zugesetzt und noch einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt bis die HCl-Entwicklung fast ganz aufhörte. Zuletzt wurde mit Wasser versetzt, das Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und das im Kolben als braune Masse befindliche 9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11 (III) öfters mit Wasser dekantiert, um Phosphorsäurederivate zu entfernen. Aus Eisessig wurde das 9,12-Dichlordiphensuccindadien-9,11 (III) in langen, seidenglänzenden, rotbraunen Nadeln vom Schmp. 191° erhalten.

2. Darstellung von Diphensuccinden-10 (IV)[3][4].

5 g Dichlordiphensuccindadien wurden mit 200 ccm Alkohol und 20 g Zinkstaub, der mit etwa 1 ccm Sublimatlösung vorher durchtränkt worden war, am Rückflußkühler gekocht. Im Gegensatz zu den Angaben R. Fleischhauers[4] trat nach viel kürzerer Zeit, nach drei Stunden, vollständige Entfärbung ein. Die heiß filtrierte Lösung gab beim Erkalten ganz schwach gelb gefärbte Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und

Eisessig bei 204° schmolzen. K. O. Müller[3]) und R. Fleischhauer[4]) geben als Schmelzpunkt für das Diphensuccinden-10 210° an.

3. Darstellung von 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imid des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V)[3])[4]).

3,5 g Diphensuccinden-10 (IV) wurden in 80 ccm frisch hergestelltem absolutem Alkohol aufgeschwemmt und mit einer Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbad schwach erwärmt und im Verlauf von einer Stunde 12 g fein zerriebenes p-Nitrosodimethylanilin in kleinen Anteilen zugegeben. Kurze Zeit später war an einer leichten Bewegung der Flüssigkeit zu erkennen, daß eine Reaktion im Gange war. Nach vier Stunden wurde die Reaktionsflüssigkeit kalt gestellt und nach gutem Abkühlen das ausgeschiedene schwarze Reaktionsprodukt abgesaugt, mit viel Alkohol nachgewaschen, bis der Alkohol fast nicht mehr gefärbt war, mit ganz wenig Äther nachgespült und getrocknet. In heißem, über Natrium getrocknetem Benzol löste sich das 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imid des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V) mit blauer bis violetter Farbe nicht allzu reichlich und schied sich beim Erkalten in schwarzen Kristallen wieder ab. Der im Kupferblock und im Schwefelsäureschmelzpunktsapparat gemessene Schmelzpunkt der Verbindung wurde etwas niedriger gefunden (260°), als K. O. Müller[3]) und R. Fleischhauer[4]) angeben (277,5°). Eine Stickstoffanalyse lieferte jedoch einen für 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imid des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V) stimmenden Wert.

0,0300 Sbst.: 3,185 ccm N (14°, 734 mm)

$C_{32}H_{28}N_4$ Ber. N 12.0
Gef. N 12.2

Bei der Darstellung des 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imids des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V) traten anfangs Mißerfolge auf, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt worden war. Die Ausbeute an 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imid des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V) war in diesem Falle sehr gering und beim Waschen des ausgeschiedenen Niederschlags mit Alkohol löste sich fast alles auf.

4. Spaltung des 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imids des Diphensuinden-10-dions-9,12 (V) mit Salzsäure.

Hierzu wurde die oben unter II angegebene Apparatur verwendet, die bei der quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds genau beschrieben worden ist.

In das 50 ccm-Stehkölbchen wurden 0,5 g 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imid des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V) gebracht, in den kleinen Scheidetrichter ein Gemisch aus 3 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure und 15 ccm Wasser. Das Rohr des Tropftrichterchens wurde mit der gleichen Chlorwasserstoff-Wassermischung vollgesogen. Nachdem die Luft aus der ganzen Apparatur durch Kohlendioxyd vollkommen verdrängt worden war, wurde die verdünnte Salzsäure in den Kolben geblasen, ohne dabei aber Luft in den Kolben zu bringen. Dann wurde mit kleinem Flämmchen vorsichtig so erhitzt, daß die Blasen im Azotometer ganz langsam aufstiegen. Dabei kam die Reaktionsmasse allmählich ins Sieden und es entstanden größere Blasen, die im Azotometer im Verlauf von etwa 5 Minuten einen Raum von ungefähr 5 ccm ausfüllten. Zuletzt stiegen überhaupt keine Blasen mehr auf. Die Reaktionsflüssigkeit wurde heller und nahm eine rötlich-gelbe Farbe an. Zusammen wurde etwa 20 Minuten lang im Sieden gehalten, wobei die Flüssigkeit eine rote Masse abschied. Dann wurde die Flamme abgedreht und sofort ein Strom von CO_2 durch die Apparatur geleitet, der so reguliert wurde, daß im Azotometer die Blasen langsam perlten. Als die Blasen wieder ganz klein geworden waren, wurde das Azotometer abgenommen. Die Gasmenge betrug 7,5 ccm bei 17° und 732 mm. Daraus errechnet sich eine Menge von 6,8 ccm Kohlenoxyd von 0° und 760 mm. Es hätten 11,92 ccm von 0° bei 760 mm entstehen müssen, wenn die Bildung der roten Verbindung aus 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imid des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V) quantitativ verlaufen wäre, was jedoch nach den Angaben von K. O. Müller[3]) und R. Fleischhauer[4]) nie der Fall war.

Das in dem Azotometer aufgefangene Gas wurde in einen Kolben übergeführt, der mit Palladiumchlorür-Natriumazetatlösung beschickt war. Beim Schütteln des Kolbens schieden sich schwarze Flocken von Palladium in erheblicher Menge ab. Das im Azotometer aufgefangene Gas bestand mithin aus CO.

Die bei der Einwirkung von Salzsäure auf 9,12-Di(4-Dimethylaminophenyl)-imid des Diphensuccinden-10-dions-9,12 (V) entstandene rote Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Essigester umkristallisiert. Die dabei erhaltenen roten Kristalle schmolzen bei 284°. Mischschmp. mit der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ 284°.

IV. Dehydrierung des Diphensuccindandions-9,12 (I) mit Selenigsäureanhydrid.

Die Lösung von 10 g Diphensuccindandion-9,12 (I) in 80 ccm kochendem Eisessig wurde in einem 250 ccm Rundkolben mit eingeschliffenem langem Kühlrohr mit 2,5 g Selendioxyd versetzt, das sofort vollständig in Lösung ging. Die lebhaft siedende Flüssigkeit nahm nach kurzer Zeit rote Farbe an und nach etwa einer Stunde begann die Abscheidung der roten Verbindung. Da diese lebhaftes Stoßen der kochenden Flüssigkeit verursachte, wurde sie nach 4 Stunden abgesaugt und das Filtrat nochmals 5 Stunden gekocht. Neben schwarzem Selen schieden sich nochmals Kristalle der roten Verbindung ab. Durch Auskochen mit Benzol, in dem sich die rote Verbindung löst, wurde das Selen abgetrennt. Die Ausbeute an roter Verbindung betrug 8—9 g über 9,3 g. Schmp. 284°. Mischschmp. mit aus 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 dargestellter roter Verbindung $C_{28}H_{16}O_2$ 284°.

V. Versuche das als Zwischenverbindung angenommene Diphensuccinden-10-dion-9,12 (VI) mit Hilfe von Maleinsäureanhydrid zu fassen.

1. Umsetzung von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Natriumazetat bei Gegenwart von Maleinsäureanhydrid.

Die siedende Lösung von 1,0 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 0,35 g Maleinsäureanhydrid in 18 ccm Alkohol wurde mit 0,41 g Natriumazetat versetzt und die Mischung eine halbe Stunde lang im Sieden gehalten. Es wurden nur rote Kristalle vom Schmp. 284° gewonnen.

2. Ersatz des Natriumazetats durch Pyridin.

Da unverdünntes Pyridin und Maleinsäureanhydrid miteinander lebhaft reagieren, wurde in folgender Weise verfahren: 0,5 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 0,2 g Maleinsäureanhydrid wurden in etwa 10 ccm Alkohol gelöst und einige Tropfen Pyridin zugegeben. Dabei trat Violettfärbung auf, nach deren Verschwinden die Flüssigkeit beim Erhitzen zuerst braun, dann rot gefärbt war. Auch hier wurden lediglich rote Kristalle vom Schmp. 284° erhalten.

3. Ersatz des Natriumazetats durch Hexahydroanilin.

Zu der siedenden Lösung von 1,0 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 0,7 g Maleinsäureanhydrid in 10 ccm absolutem

Alkohol wurden nach und nach 0,35 g Hexahydroanilin, das mit etwas absolutem Alkohol verdünnt war, gegeben. Die Lösung färbte sich zunächst schwach violett, dann dunkelbraun und zuletzt rot. Nach ½stündigem Sieden, hatte sich etwas rote Verbindung abgeschieden. Die davon abfiltrierte Flüssigkeit gab orange bis farblose Kristalle. Diese schmolzen nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 141—142° (10-Bromdiphensuccindandion-9,12 147,2°), enthielten Halogen und ihre Lösung färbte sich mit Ammoniak violett. Die Kristalle bestanden also aus nicht ganz reinem, unverändertem 10-Bromdiphensuccindandion-9,12.

4. Ersatz des Natriumazetats durch m-Toluidin.

Bei einem Reagenzglasversuch wurden 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und Maleinsäureanhydrid in absolutem Alkohol heiß gelöst und einige Tropfen m-Toluidin dazugegeben. Es entstanden sofort gelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 191,5 ° schmolzen. Mischschmp. mit 10-(m-Toluidino-) Diphensuccindandion-9,12 = 191,5°. Die Kristalle waren also 10-(m-Toluidino-) Diphensuccindandion-9,12 (vgl. Teil II).

5. Ersatz des Natriumazetats durch Natriummaleinat.

a) in Eisessig:

0,5 gr 10-Bromdiphensuccindandion-9,12, 0,35 g Maleinsäureanhydrid und 0,26 g Natriummaleinat wurden mit 10 ccm Eisessig ¼ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nachdem zuerst eine dunkelrote Lösung entstanden war, schied sich beim Sieden die rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ ab, wobei die Flüssigkeit stark zu stoßen begann.

b) in Azeton:

0,5 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12, 0,35 g Maleinsäureanhydrid und 0,26 g Natriummaleinat in 10 ccm Azeton wurden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei allmählich Violettfärbung auftrat. Die zuletzt orangefarbene Flüssigkeit hatte nach 2 Stunden eine rotorangefarbene und eine farblose feste Abscheidung (wahrscheinlich Natriummaleinat) gegeben. Aus der Reaktionsflüssigkeit entstanden beim Erkalten fast farblose Kristalle, die in Wasser leicht löslich waren. Beim Versetzen mit Wasser blieb nur eine rötliche flockige Substanz ungelöst, die aus Benzol rote Verbindung vom Schmp. 284° gab.

VI. Reduktion der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$.

1. Katalytisch mit Wasserstoff und Palladium-Tierkohle in Eisessiglösung.

1,0 g Carbo medicinalis wurde mit verdünnter Salzsäure in einem Rundkolben etwa ¼ Stunde lang ausgekocht, noch heiß auf

einer Nutsche abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und in einer offenen Porzellanschale über einem Pilzbrenner getrocknet.

Eine etwa 2½ cm hohe Schicht der so behandelten Kohle wurde im Reagenzglas durchgeglüht und sofort noch heiß durch einen Trichter in eine elektrisch heizbare, mit Wasserstoff gefüllte Schüttelente gebracht, sofort 15 cm 0,2prozentige Palladiumchlorürlösung zugesetzt und etwa 10 Minuten lang mit Wasserstoff geschüttelt. Hierauf wurde eine Anschwemmung von 1,0 g der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ in 50 ccm Eisessig in die Ente gegeben und letztere mit Stopfen und Thermometer verschlossen und unter Erwärmung mit Wasserstoff von Atmosphärendruck geschüttelt. Die Temperatur stieg bis 76°. Nach 5 Stunden waren 126 ccm H_2 (0°, 760 mm) aufgenommen, und die rote Verbindung war verschwunden.

Derselbe Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, wobei 122 ccm H_2 (0°, 760 mm) aufgenommen wurden.

Bei einer zweiten Wiederholung des Versuches wurden 1,5 g rote Verbindung angewandt, sonst aber genau wie oben verfahren. Dabei wurden 168 ccm H_2 (0°, 760 mm) aufgenommen.

Es ergibt sich also aus den drei Versuchen ein mittlerer Wasserstoffverbrauch von 120 ccm für 1,0 g der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ bis zum Verschwinden der Rotfärbung.

Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde von den vereinigten Ansätzen der Eisessig abdestilliert. Es hinterblieb ein rötlich gefärbter Rückstand, der in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich war. Kristalle konnten weder aus Alkohol, noch aus Essigester erhalten werden. Aus Benzol, in dem der Rückstand sehr leicht löslich war, ließ sich mit Petroläther nur eine flockige Abscheidung erzeugen. Auch der Versuch, durch mehrmaliges Fällen aus Benzol mit Petroläther die Substanz in reinerem Zustand zu erhalten, gelang nicht. Die Substanz färbte sich in den Lösungsmitteln nach und nach immer mehr rot.

2. Mit Zinkspänen und Eisessig.

5 g sehr fein gepulverte rote Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ wurden mit 10 g Zinkspänen, die mit 2 Tropfen Quecksilberchloridlösung angeätzt worden waren, und 100 ccm Eisessig im Schliffkölbchen zunächst ½ Stunde lang und nach Zugabe von noch 5 g mit $HgCl_2$-Lösung befeuchteter Zinkspäne noch ¼ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Aus der nur noch schwach gelb gefärbten Flüssigkeit schieden sich gegen Ende des Versuches schöne, weiße Kristalle von Zinkazetat ab, die abgesaugt wurden. In derselben Weise wurden drei Versuche ausgeführt. Beim ersten Versuch wurde hierauf die vom Zinkazetat abgesaugte Reaktionsflüssigkeit in 400 ccm Wasser gegossen, die sich in einem großen Scheidetrichter befanden. Der entstandene farblose Niederschlag wurde durch Ausschüt-

teln mit Aether leicht in Lösung gebracht. Der ätherische Auszug wurde dann nacheinander mit Natronlauge (Braunfärbung und braune Flocken), verdünnter Schwefelsäure (Verschwinden der Braunfärbung und Wiederauflösen der Flocken), zuletzt mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, filtriert und vom Aether durch Destillation befreit. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei nur ein Teil in Lösung ging. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten orangefarbene Flocken ab, welche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Der in Alkohol nicht gelöste Teil lieferte beim Umkristallisieren aus siedendem Essigester farblose Kristalle von Schmp. 276° unter Rotfärbung.

Beim zweiten Versuch wurde die vom Zinkazetat abgesaugte Reaktionsflüssigkeit ebenfalls in 400 ccm Wasser gegossen, ausgeäthert, der ätherische Auszug jedoch nur mit Wasser gewaschen und wie beim ersten Versuch weiterbehandelt. Erhalten wurden farblose Kristalle vom Schmp. 276° unter Rotfärbung.

Beim dritten Versuch wurde die durch Eingießen in Wasser erhaltene Fällung direkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen, dann bei 110° im Trockenschrank getrocknet und sofort in heißem Essigester gelöst. Nach Abdestillieren eines Teiles des Essigesters lieferte die Lösung beim Erkalten farblose Kristalle vom Schmp. 276° unter Rotfärbung. Die Mutterlauge war orangefarben.

Analyse der farblosen durch Reduktion mit Zinkspänen und Eisessig aus der roten Verbindung erhaltenen Kristalle:

0.0300 g, 0.0250 g, 0.0253 g, 0.0241 g Sbst.
0.0907 g, 0.0758 g, 0.0763 g, 0.0730 g CO_2
0.0137 g, 0.0111 g, 0.0116 g, 0.0105 g H_2O

$C_{54}H_{40}O_6$ Mol.-Gew. = 784

Ber.: C 82,6 H 5,1
Gef.: C 82,5 H 5,1
C 82,6 H 5,0
C 82,3 H 5,1
C 82,7 H 4,9

Best. des Molekulargewichts der Subst. nach Rast:
0,006 g Substanz in 0,0514 g Kampfer
$\Delta = 6^0$ Mol.-Gew. = 778.

Entstehung der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ beim Erhitzen der Verbindung vom Schmp. 276°.

0,5 g farblose, durch Reduktion aus der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ erhaltene Kristalle wurden in einem Reagenzglas im Sandbad etwa ½ Stunde lang über den Schmelzpunkt erhitzt. Die rote Schmelze erstarrte beim Erkalten glasig und löste sich in etwa 3 ccm Benzol. Nach Überführen mit Benzol in ein tariertes Kölbchen, Abdestillieren des Benzols und Trocknen im Trockenschrank bei 125° blieben 0,475 g Rückstand. Dieser Trockenrück-

stand löste sich leicht in 1,5 ccm Benzol *). Diese Lösung wurde mit 20 ccm Alkohol versetzt. Es trat klare Mischung ein. Dann wurden 15 ccm Flüssigkeit wieder abdestilliert. Beim Erkalten entstand eine flockige, orangefarbene Abscheidung, die sich beim Erwärmen wieder löste. Eine nach längerem Stehen entstandene, teils kristalline Abscheidung, die fest am Boden des Kölbchens saß, wurde von der Flüssigkeit getrennt und mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet. Ihre Menge betrug 0,16 g. Sie wurde mit 10 ccm Essigester am Rückflußkühler gekocht, in dem sie sich leicht löste. Nach Abdestillieren von 8 ccm Essigester kristallisierten aus der Flüssigkeit beim Erkalten rote Kristalle, die abgesaugt und mit Essigester gewaschen wurden. Schmp. dieser roten Kristalle 280°. Mischschmp. mit roter Verbindung 284°.

Außer der roten Verbindung ließ sich bei diesem Versuch keine kristalline Substanz isolieren. Bei Ausführung unter Abschluß von Luft in einer Kohlendioxydatmosphäre wurden dieselben Ergebnisse gewonnen.

VII. Oxydation der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$.

1. Mit Wasserstoffsuperoxyd in Pyridin.

Zu der im 100 ccm-Schliffkölbchen am Rückflußkühler kochenden Lösung von 1 g roter Verbindung in 10 ccm Pyridin wurden im Verlauf von 12 Minuten 10 ccm 30prozentiges Wasserstoffsuperoxyd in kleinen Anteilen zugegeben. Nach Zugabe von 6 ccm Wasserstoffsuperoxyd entstand im Reaktionskölbchen eine orangefarbene Abscheidung. Im Ganzen wurde 30 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die entstandene Abscheidung abgesaugt. Sie bestand aus quadratischen ineinander gewachsenen blattförmigen Kristallen. Nach dem Trocknen betrug ihre Menge 0,65 g. Ihr Schmelzpunkt lag bei 256°.

Die von den Kristallen abfiltrierte Flüssigkeit wurde im Vakuum vom Pyridin möglichst befreit und der sirupartige Rückstand mit Sodalösung ausgekocht. Dabei fand Kohlendioxydentwicklung statt und es schied sich eine flockige Substanz von graubrauner Farbe ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ihre Menge betrug 0,1 g.

Das rotbraune Filtrat von dieser flockigen Substanz, die jeder Reinigung widerstand und nicht näher untersucht werden konnte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine dunkelbraunrote, flockige Masse ab, die nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad abgesaugt wurde. Sie wurde von Sodalösung mit dunkelbraunroter Farbe leicht aufgenommen. Diese

*) Im Gegensatz hierzu löste sich eine durch Erhitzen von roter Verbindung unter denselben Bedingungen erhaltene Schmelze nicht vollständig in 3 ccm Benzol, sondern gab eine trübe Anschwemmung.

Lösung wurde einige Zeit mit Sorboid II gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder ein Niederschlag ab, der jetzt weniger gefärbt war, als vor dem Lösen in Soda. Erhalten wurden 0,15 g Substanz vom Schmp. ca. 200° unter Schwarzfärbung und Schäumen, die nicht gereinigt werden konnte.

Die zuerst erhaltenen 0.65 g hellorangefarbene Kristalle vom Schmp. 256° wurden in 10 ccm siedendem Benzol gelöst. Aus dem erkalteten Filtrat schieden sich erst nach Zusatz von 40 ccm kaltem Methanol Kristalle ab, die nach kurzem Stehen abgesaugt wurden. Sie waren hellorange gefärbt und schmolzen nach dem Trocknen unscharf bei 245—248°.

Aus der Mutterlauge schieden sich sofort nach dem Absaugen als zweite Kristallisation fast farblose Kristalle ab, die nach Absaugen und Trocknen bei etwa 300° schmolzen. Nach dem Absaugen dieser Kristalle schied die nicht eingedampfte Mutterlauge eine dritte Kristallisation vollkommen farbloser Kristalle vom Schmp. 304° ab.

Die bei 300° und bei 304° schmelzenden Kristalle wurden wieder in heißem Benzol gelöst, wozu diesmal 25 ccm notwendig waren. Die filtrierte und erkaltete Lösung schied auf Zusatz von 75 ccm Methanol und Abdampfen von etwa der Hälfte der Flüssigkeit rein weiße Kristalle, die nach Absaugen und Trocknen bei 312° schmolzen, ab. Ihre Menge betrug 0,25 g.

Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Methanol betrug der Schmelzpunkt der Substanz ebenfalls 312°. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Substanz Rotfärbung. Beim Kochen mit wässeriger Lösung von Natronlauge oder Soda löst sich die Verbindung nur teilweise mit gelber Farbe. Dagegen wurde die Verbindung von alkoholischer Kalilauge leicht aufgenommen.

Analyse der durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd aus roter Verbindung erhaltenen farblosen Kristalle vom Schmp 312°.

0.0256 g Sbst.: 0.0732 g CO_2, 0.0106 g H_2O
0.0292 g Sbst.: 0.0832 g CO_2, 0.0115 g H_2O
$C_{30}H_{20}O_5$ Ber.: C 78.1, H 4.6
Gef.: C 78.0, H 4.6
C 77.8, H 4.4

Die Analysenergebnisse würden auf die Formel $C_{30}H_{20}O_5$ stimmen.

2. Mit Wasserstoffsuperoxyd in Pyridin unter Zusatz von Alkalilauge.

Die im Schliffkölbchen unter Rückfluß kochende Lösung von 2 g roter Verbindung in 20 ccm Pyridin wurde im Abstand von

einigen Minuten mit je 3 ccm 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach Zugabe von im Ganzen 9 ccm Wasserstoffsuperoxyd trübte sich die Flüssigkeit und schied darauf Kristalle ab. Auf Zusatz von ½ ccm 30prozentiger Natronlauge schäumte die Flüssigkeit stark auf, doch wurden die Kristalle nicht gelöst. Auch nach späterem Zusatz von 1 ccm 30prozentiger Natronlauge und einiger Tropfen 50prozentiger Kalilauge gingen die Kristalle nicht in Lösung. Sie wurden nach mehrstündigem Stehen, wobei die Flüssigkeit immer noch Gas entwickelte, abgesaugt und zeigten das gleiche Verhalten, wie die ohne Alkalizusatz in Pyridin mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Kristalle. Aus der Mutterlauge konnte irgendeine definierte Verbindung nicht erhalten werden.

3. Mit Kaliumdichromat in Eisessig.

Da die rote Verbindung von einer Lösung von Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen wurde, verfuhr ich folgendermaßen:

0,66 g fein gepulvertes Kaliumdichromat wurden im Schliffkölbchen am Rückflußkühler mit 20 ccm Eisessig bis zur Lösung gekocht, dann wurden 0,44 g fein gepulverte rote Verbindung zugegeben. Nach ¼stündigem Sieden war von der roten Verbindung fast nichts mehr da, nach ¾ Stunden war alles restlos gelöst. Nach etwa einer halben Stunde begann unter Stoßen der Flüssigkeit die Abscheidung einer kristallinen Substanz, die sich allmählich vermehrte. Nach zweistündigem Kochen wurde die kristalline Abscheidung von der noch heißen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Die abgesaugten Kristalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als sechseckige Blättchen, die nach dem Trocknen bei etwa 315° unter Braunfärbung schmolzen. In wässeriger Sodalösung oder Natronlauge färbten sich die Kristalle gelb, ohne sich vollkommen zu lösen. Die von den Kristallen abgesaugte tiefdunkelgrüne Flüssigkeit wurde in einem Becherglas vorsichtig so lange mit Natriumkarbonatlösung versetzt, bis sie hellgrüne Farbe annahm. Dann wurde die alkalisch reagierende Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ganz schwach angesäuert und ausgeäthert. Da die Ätherlösung blaßgrün gefärbt war, wurde sie noch einmal mit wenig verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, in einen Kolben filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand roch schwach nach Essigsäure und war schwach braun gefärbt. Nach dem Trocknen betrug seine Menge 0,25 g Schmp. ca. 260° unter Schwarzfärbung. Er wurde nicht weiter verarbeitet.

Um eine größere Menge von den bei etwa 315° schmelzenden Kristallen zu erhalten, wurden 2,5 g der roten Verbindung in der eben beschriebenen Weise oxydiert. Neben den bei 314° schmelzenden Kristallen wurde diesmal auch in geringer Menge eine

Substanz erhalten, welche sich in Sodalösung löste und sich aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder abschied. Ihr Schmelzpunkt lag bei 171° unter Braunfärbung. Die farblosen Kristalle schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Eisessig ebenfalls bei 315° und gaben beim Behandeln mit Resorcin und Chlorzink eine fluoreszierende Verbindung. Sie lösten sich leicht in warmer konzentrierter Schwefelsäure. Wurde diese farblose Lösung erhitzt, so trat eine wundervolle Rotfärbung auf.

4. Mit Kaliumdichromat in Eisessig unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

Bei Anwendung von Kaliumdichromat, Eisessig und etwas konzentrierter Schwefelsäure wurden außer den beschriebenen, bei etwa 315° schmelzenden Kristallen in geringer Menge Flocken einer farblosen Substanz vom Schmp. 164° erhalten.

5. Mit Chromsäureanhydrid in Eisessig.

In die Lösung von 7 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig wurden 4 g fein gepulverte rote Verbindung eingetragen, wobei sich die Mischung von selbst erwärmte. Zur Beschleunigung der Oxydation wurde auf dem Wasserbad auf 70—80° erwärmt. Die rote Verbindung löste sich innerhalb einer halben Stunde bis auf eine ganz geringe Menge, die durch eine Glasfilternutsche abgesaugt wurde. Die noch heiße, dunkel gefärbte Eisessiglösung wurde langsam unter Umschwenken mit etwa 1 Liter kaltem Wasser versetzt, wobei eine flockige Fällung entstand, die sofort auf einer kleinen Nutsche gesammelt wurde. Die mit Wasser gewaschene und gut abgesaugte rein weiße Verbindung wurde mit 50 ccm Alkohol ausgekocht, wobei ein Teil in Lösung ging. Der Rückstand lieferte beim Umkristallisieren aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 312°, die mit den bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in Eisessig erhaltenen Kristallen identisch waren. Aus dem Alkohol, mit dem, wie oben erwähnt, die rein weiße Verbindung ausgekocht worden war, schieden sich Krusten von Kristallen ab, die bei etwa 214° schmolzen. (Schmelzen erfolgt immer unter Gasentwicklung.)

Analysen der durch Oxydation von roter Verbindung $C_{37}H_{30}O_6$ mit Chromsäure erhaltenen farblosen Verbindung vom Schmp. 312°.

0,0346 g, 0,0340 g, 4,787 mg Sbst.
0,1002 g, 0,0985 g, 13,815 mg CO_2
0,0117 g, 0,0118 g, 1,590 mg H_2O

Ber.: C 79,3 H 3,6 für $C_{37}H_{30}O_6$
„ 78,8 „ 3,7 „ $C_{36}H_{30}O_6$
Gef.: „ 78,9 „ 3,8
„ 79,0 „ 3,9
„ 78,9 „ 3,7

Da sich die Verbindung nicht in Kampfer löste, konnte ihr Molekulargewicht nach Rast nicht ermittelt werden. Auch bei der Molekulargewichtsbestimmung in Dioxan zeigte die Verbindung anormales Verhalten in sofern, als für ihr Molekulargewicht bei mehreren aufeinanderfolgenden Messungen immer niedriger werdende Werte gefunden wurden.

0.1583 g Sbst. 25,85 g Dioxan
= 0.057°, 0.068°, 0.073°, 0.074°, 0.090°.
M = 532, 445, 415, 399, 337.
0,1468 g Sbst. 25,85 g Dioxan
= 0,045°, 0,078°, 0.145°.
M = 521, 360, 194.

Legt man das bei der ersten Messung gefundene Molekulargewicht zu Grunde, so würden für die Verbindung vom Schmp. 312° die Formeln $C_{37}H_{20}O_6$ und $C_{36}H_{20}O_6$ in Frage kommen. (Mol.-Gew.: 560 bezw. 548.)

VIII. Behandlung der aus der roten Verbindung $C_{21}H_{16}O_3$ durch Oxydation entstandenen farblosen Verbindung vom Schmp. 315° mit Alkalien.

Schon oben wurde erwähnt, daß die bei 312° schmelzenden Kristalle beim Kochen mit wässeriger Soda- oder Alkalilösung dieser zwar eine gelbe Farbe erteilen, sich aber nur wenig lösen. Ebenso wurde die bei 312° schmelzende Verbindung von siedendem Alkohol schwer gelöst, dagegen aber wurde sie von heißer alkoholischer Kalilauge leicht aufgenommen, doch entstanden bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge gelbe, flockige Produkte.

Löst man die Kristalle vom Schmp. 312° rasch unter vorsichtigem Erwärmen in alkoholischer Kalilauge und säuert sofort mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure an, dann entstehen farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 213–214° unter Blasenbildung schmelzen und mit Resorzin und Chlorzink eine fluoreszierende Verbindung geben, so daß sie zunächst für Phthalsäure gehalten wurden. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Phthalsäure lag aber bei 190° und die Analysen stimmten gleichfalls nicht auf Phthalsäure.

Analysen der bei 214° schmelzenden Verbindung.

I.	II.	III.	
0.0366 g,	0,0314 g,	4.906 mg	Sbst.
0.1041 g,	0.0891 g,	13.740 mg	CO_2
0.0140 g,	0.0119 g,	1,690 mg	H_2O
Ber.: I. u. II.:	$C_{22}H_{12}O_4$	C 77.6	H 3.6
III.:	$C_{21}H_{12}O_4$	„ 76.8	„ 3.7
	$C_{20}H_{12}O_4$	„ 76.0	„ 3.8
aus Titr.:	$C_{16}H_8O_3$	„ 77.4	„ 3.2
Gef.: I.:		„ 77.5	„ 3.4
II.:		„ 77.4	„ 3.4
III.:		„ 76.4	„ 3.9

Die Molekulargewichtsbestimmung dieser Substanz vom Schmp. 214° in Dioxan ergab: 327, 327, 321, 324.

0.1366 g Sbst. 25.85 g Dioxan	0,2050 g Sbst. 25,85 g Dioxan
Δ = 0.08°, 0.08°	Δ = 0.122°, 0.121°
M = 327, 327 ·	M = 321, 324

Nach den Analysen I und II ergibt sich für die bei 214° schmelzende Verbindung die Formel $C_{22}H_{12}O_4$. (Mol.-Gew. = 340). Nach Analyse III die Formeln $C_{21}H_{12}O_4$ (Mol.-Gew. 328), $C_{20}H_{12}O_4$ (Mol.-Gew. 316).

Die Verbindung vom Schmp. 214° ließ sich in alkoholischer Lösung mit Kalilauge gegen Phenolphthalein titrieren:
Je 0,1 g der Verbindung vom Schmp. 214°, durch Erwärmen in Alkohol gelöst, verbrauchten:

1. 4.3 ccm wäss. n/10 KOH
2. 4.3 ccm „ „ „

Faktor = 0.91346

Es wurden also in beiden Fällen 4,3 . 0.913 = 3,93 ccm n/10 KOH verbraucht.

Bei der Annahme, daß ein Mol der bei 214° schmelzenden Verbindung mit einem Mol KOH reagiert, würde ein Mol der letzteren 254 g der bei 214° schmelzenden Verbindung entsprechen. Legt man diesen Wert als Molekulargewicht zu Grunde, so würde sich für die bei 214° schmelzende Verbindung die Formel $C_{16}H_8O_3$ ergeben. (Mol.-Gew. 248.).

IX. Zinkstaubdestillation der Verbindung vom Schmp. 214°.

2,3 g der Verbindung vom Schmp. 214° wurden mit 23 g Zinkstaub sorgfältig verrieben und so in ein Glasrohr gefüllt, daß bei liegendem Glasrohr über dem Gemisch noch ein freier Raum zum Durchleiten von Wasserstoff blieb. Bei vorsichtigem Erhitzen destillierte aus dem Gemisch eine erst farblose, dann grünliche, zuletzt rötliche Flüssigkeit, die durch einen Strom durch konz. Schwefel-

säure gereinigten Wasserstoffs vom Zinkstaubgemisch in den kalten, leeren Teil des Glasrohrs getrieben wurde. Nach etwa 2 Stunden waren mehr als 1,5 g Flüssigkeit entstanden, die nach Abschneiden des mit Zinkstaubgemisch gefüllten Glasrohrteiles in wenig Alkohol sich leicht zu einer in der Durchsicht roten, bei auffallendem Licht grünen Flüssigkeit lösten. Aus dieser Lösung schieden sich nach einiger Zeit ganz wenig Flocken ab.

Kristalline Substanz konnte nicht erhalten werden.

X. Oxydation der roten Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ mit Permanganat in Azeton.

100 ccm Azeton wurden mit 1 g fein zerriebenem Magnesiumsulfat und 1 g fein zerriebenem Kaliumpermanganat im Schliffkolben etwa eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und erkalten lassen.

0,5 g der roten Verbindung wurden fein zerrieben und mit 50 ccm Azeton, das vorher über Permanganat destilliert worden war, im Schliffkolben am Rückflußkühler etwa 5 Minuten lang gekocht. Dann wurde durch einen Tropftrichter die vom abgeschiedenen Mangandioxyd abfiltrierte azetonische Magnesiumsulfatpermanganatlösung durch den Kühler ganz langsam zu der siedenden Lösung der roten Verbindung zutropfen gelassen und, nachdem im Verlauf einer Stunde alles zugetropft war, noch 2 Stunden lang gekocht. Nach Erkalten und Absetzen wurde die azetonische Flüssigkeit abfiltriert und das Azeton abdestilliert. Der braunschwarze Rückstand im Kolben wurde bis zur Farblosigkeit mit Natriumbisulfitlösung versetzt. Die dabei entstehende farblose Fällung wurde abgesaugt. Die Menge dieser Fällung betrug nach dem Trocknen 0,25 g. Schmp. = etwa 190°. Beim Schmelzen mit Resorzin und Chlorzink entstand eine fluoreszierende Verbindung.

Teil II.

1. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Ammoniak.

Es wurde eine ganze Reihe von Versuchen angestellt um aus 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und Ammoniak eine chemisch definierte Verbindung herzustellen, jedoch stets ohne Erfolg. Beim Zusatz des Ammoniaks zur Lösung des 10-Bromdiphensuccindandions-9,12 trat immer sehr starke Violettfärbung auf, und es entstanden Produkte, die teils beinahe farblos, teils mehr oder weniger orange gefärbt waren und bisher kristallin nicht erhalten werden konnten. Die farblosen Produkte wurden beim Versuch, sie umzukristallisieren, ebenfalls orange.

2. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Methylamin.

Zu der am Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 2,2 ccm 33prozentiger Methylaminlösung und 2,8 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Es trat starke Violettfärbung und Aufschäumen ein. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich orange. Nach Zugabe noch einiger ccm Methylaminlösung wurde eine halbe Stunde lang im Sieden gehalten. Beim Erkalten und Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand trat eine Abscheidung von 0,15 g teils roter, teils farbloser Kristalle ein. Ausführung der Reaktion in der Kälte ändert das Versuchsergebnis nicht wesentlich.

3. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Dimethylamin.

Zu der am Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurden 2,7 g einer 33prozentigen alkoholischen Dimethylaminlösung in einem Guß zugegeben. Es trat eine rasch vorübergehende Violettfärbung auf, und nach 10 Minuten langem Sieden hatte die Reaktionsflüssigkeit orange Farbe angenommen. Aus der erkalteten Flüssigkeit schieden sich über Nacht Kristalle ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol gelb aussahen. Die Menge der Kristalle betrug 0,2 g. Halogenprobe negativ. Schmp. 203°.

Ber. für Diphensuccindandion-9,12: C 82,0 H 4,3

Gef.: C 81,7 H 4,3.

4. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Diaethylamin.

Zu der auf dem Wasserbad siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 1,46 g Diaethylamin in 3 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben, wobei Violettfärbung und Aufschäumen erfolgte. Nach etwa $^1/_2$stündigem Kochen war eine dunkelrote Flüssigkeit entstanden, aus der sich eine geringe Menge mehr oder weniger orange gefärbter Kristalle abschied. Diese wurden abgesaugt und das Filtrat langsam mit Wasser versetzt, wobei eine Abscheidung auftrat, die abgesaugt und mit Methanol ausgekocht wurde. Die Methanollösung setzte beim Erkalten eine geringe Menge einer farblosen Verbindung ab und nach Abdestillieren eines Teiles des Lösungsmittels hinterblieb ein teils fester, teils öliger, schwach orange gefärbter Rückstand. Seine Lösung in 25prozentiger Chlorwasserstoffsäure schied beim Übersättigen mit Ammoniak einem schmierigen orangefarbenen Niederschlag ab, dem mit Azeton in geringer Menge eine farblose nicht kristallisierende Substanz entzogen werden konnte.

5. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Pyridin.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Methanol wurde eine Mischung von 1,6 g Pyridin und 2 ccm Methanol in einem Guß durch den Rückflußkühler zugegeben. Unter Schäumen und sehr starker Violettfärbung fand lebhafte Reaktion statt, und aus der über braun sich allmählich rot färbenden Flüssigkeit kamen rote Kristalle der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$, genau wie bei Anwendung von Natriumazetat. Die Flüssigkeit begann bald zu stoßen und wurde deshalb nach kurzer Zeit erkalten gelassen. Außer viel roter Verbindung war eine ganz geringe Menge gelblicher Kristalle entstanden, die bei etwa 220° schmolzen, deren Menge jedoch zur näheren Untersuchung nicht ausreichte.

6. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Piperidin.

Zu der am Rückfluß siedenden Mischung von 0,5 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 5 ccm Methanol wurden durch den Kühler 0,28 g mit Methanol verdünntes Piperidin langsam zufließen gelassen. Dabei trat zuerst Violettfärbung, dann Dunkelbraunfärbung auf, zuletzt Aufhellung unter Abscheidung von roter Verbindung. Es war nur wenig rote Verbindung entstanden von der die Flüssigkeit abgegossen wurde. Diese wurde dann zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Wasser bis zur eben bestehen bleibenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle

ab. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Sie sahen rosa aus und wurden zweimal aus Methanol umkristallisiert, wobei sie farblos wurden. Schmp. = 166°, Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv. Menge vor dem Umkristallisieren 0,3 g.

0.0303 g Sbst.: 1.343 ccm N (13°, 745 mm)
$C_{21}H_{19}O_2N$ Ber.: N 4.4
Gef.: N 5.2

7. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Hexahydroanilin.

a) Bei langsamer Zugabe des Hexahydroanilins.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion und 25 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 2 g Hexahydroanilin in 3 ccm Alkohol tropfenweise zugegeben. Bei den ersten Tropfen trat Violettfärbung auf, die etwa 1½ Minuten lang dauerte, und dann begann sofort Abscheidung der roten Verbindung. Nach dreistündigem Sieden wurde abfiltriert und getrocknet. Schmp. der roten Verbindung 283°.

b) Bei Zugabe des Hexahydroanilins in einem Guß.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit 10 ccm Alkohol wurden 2 g Hexahydroanilin und 3 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben, wobei für einen kurzen Augenblick Aufschäumen und Violettfärbung auftraten. Dann färbte sich die Flüssigkeit orange. Sie wurde 2½ Stunden lang im Sieden gehalten. Nach längerem Stehen schieden sich orangefarbene Drusen ab, die beim Absaugen und Waschen mit Alkohol heller wurden. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen bei ca. 90° 1.0 g. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurden rein gelbe Kristalle vom Schmp. 141° erhalten. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv. Die Verbindung ist 10-Hexahydroanilino-diphensuccindandion-9,12.

0.0280 g Sbst. 0.0822 g CO_2, 0,0161 g H_2O
0.0430 g „ 1.666 ccm N (20°, 741 mm)
$C_{22}H_{21}O_2N$ Ber.: C 79.7, H 6.4, N 4.2
Gef.: C 80.0, H 6.4, N 4.4

8. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit Hexahydro-o-Toluidin.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 2,3 g Hexahydro-o-Toluidin mit 3,7 ccm Alkohol in einem Guß

durch den Kühler zugegeben, wobei Aufschäumen und Violettfärbung eintraten. Nach 20 Minuten langem Sieden wurde die klare, orangefarbene Flüssigkeit erkalten gelassen. Dabei schieden sich Kristalle ab. Diese (wenig kleine rote zwischen großen gelblichen) wurden abgesaugt. Ihre Menge betrug 0,4 g. Beim Umkristallisieren aus Methanol wurden rosa Kristalle vom Schmp. 203 bis 204° erhalten. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe negativ.

9. Darstellung von 10-Anilino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der auf dem Wasserbad siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 1,86 g Anilin und 2 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Hierbei entstand eine schwach braune Lösung, fast ohne Auftreten von Violettfärbung. Bei allmählicher Zugabe von Anilin war gelegentlich auch eine violette Zwischenfärbung zu beobachten. Die eine halbe Stunde lang im Sieden gehaltene Lösung schied nach dem Erkalten rein gelbe Kristalle ab, die nach Umkristallisieren aus Azeton bei 202,5° schmolzen. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

Bei einem Ansatz, bei dem statt 1,86 g Anilin nur 0,93 g verwendet wurden, sonst aber genau wie oben verfahren wurde, entstanden neben gelben Kristallen auch rote und orange gefärbte Kristalle, doch ließ sich aus dem Gemisch die gelbe Verbindung mit wenig Azeton isolieren.

0.0275 g Sbst.: 0.0764 g CO_2, 0.0107 g H_2O
0.0448 g „ 1.764 ccm N (21°, 743 mm)
$C_{22}H_{15}O_2N$ Ber.: 81.2. H 4.7, N 4.3
Gef.: 81.1, „ 4.7, „ 4.5

10. Darstellung von 10-o-Toluidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 2,14 g o-Toluidin und 5 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Es trat starke Violettfärbung ein, die langsam verblaßte. Die klare Lösung war zuletzt tief orange gefärbt. Beim langsamen Erkalten schied sich eine geringe Menge gelber und roter Kristalle ab. Als diese nach längerer Zeit rasch abgesaugt wurden, entstanden in der Saugflasche aus der Mutterlauge rein gelbe Kristalle in größerer Menge, die nach mehrstündigem Stehen ebenfalls abgesaugt wurden. Ihre Menge betrug 1,0 g. Die Menge der vorher abgeschiedenen gelben und roten Kristalle betrug 0,4 g. Die gelben Kristalle schmolzen nach Umkristallisieren aus Methanol bei 167,5°. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0246 g Sbst.: 0.0736 g CO_2, 0.0112 g H_2O
0.0448 g „ 1.715 ccm N (19°, 749 mm).
$C_{23}H_{17}O_2N$ Ber.: C 81.4, H 5.1, N 4.1
Gef.: C 81.6, H 5.1, N 4.4

11. Darstellung von 10-m-Toluidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 2,14 g m-Toluidin und 2,5 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Es traten Aufschäumen und schwache Violettfärbung ein. Die kurze Zeit später orangefarbene Lösung wurde längere Zeit im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit beim Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand sofort 1,5 g gelbe Kristalle ab. Diese schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 191,5°. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0260 g Sbst.: 0.0778 g CO_2, 0.0122 g H_2O
0.0444 g „ 1.686 ccm N (20°, 743 mm)
$C_{23}H_{17}O_2N$ Ber.: C 81.4, H 5.1, N 4.1
Gef.: C 81.6, H 5.3, N 4.4

12. Darstellung von 10-p-Toluidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 und 18 ccm Alkohol wurden 2,14 g p-Toluidin in Substanz direkt zugegeben. Beim Lösen des p-Toluidins trat deutliche Violettfärbung auf. Die Reaktionsflüssigkeit wurde 1½ Stunden lang im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit beim Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand 1,35 g gelbe Kristalle ab. Diese schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 180,5°. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0227 g Sbst.: 0.0675 g CO_2, 0.0108 g H_2O
0.0436 g „ 1.637 ccm N (19°, 740 mm)
$C_{23}H_{17}O_2N$ Ber.: C 81.4, H 5.1, N 4.1
Gef.: C 81.6, H 5.3, N 4.3

13. Darstellung von 10-o-Anisidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 2,46 g o-Anisidin und 2,5 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Es trat Aufschäumen und schwache Violettfärbung ein. Die kurze Zeit später orangefarbene Lösung wurde eine Stunde lang

im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit beim Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand sofort 1,5 g gelbe Kristalle ab. Diese schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 169°. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0254 g Sbst.: 0.0722 g CO_2, 0.0116 g H_2O
0.0427 g „ 1.529 ccm N (20°, 744 mm)
$C_{23}H_{17}O_3N$ Ber.: C 77.7, H 4.8, N 3.9
Gef.: C 77.5, H 5.1, N 4.1

14. Darstellung von 10-m-Anisidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 2,2 ccm m-Anisidin und 2,8 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Es fand Dunkelfärbung statt. Beim 1½stündigen Kochen färbte sich die Lösung allmählich hell. Nach dem Erkalten fand beim Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand sofort Abscheidung von 1,5 g gelben Kristallen statt, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 187° schmolzen. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0240 g Sbst.: 0.0687 g CO_2, 0.0100 g H_2O
0.0325 g „ 1.196 ccm N (15°, 748 mm)
$C_{23}H_{17}O_3N$ Ber.: C 77.7, H 4.8, N 3.9
Gef.: C 78.1, H 4.7, N 4.3

15. Darstellung von 10-p-Anisidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurden 2,4 g p-Anisidin in Substanz direkt zugegeben. Violettfärbung konnte dabei nicht beobachtet werden. Die Reaktionsflüssigkeit wurde 1½ Stunden lang im Sieden gehalten und färbte sich dabei tiefrot. Beim langsamen Erkalten schied sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine Kristallkruste ab, die nach Zugabe von noch 5 ccm Alkohol wieder gelöst wurde. Beim Abkühlen unter Umschwenken entstanden gelbe Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 145,5° schmolzen. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0311 g Sbst.: 0.0888 g CO_2, 0.0138 g H_2O
0.0449 g „ 1.617 ccm N (19°, 741 mm)
$C_{23}H_{17}O_3N$ Ber.: C 77.7, H 4.8, N 3.9
Gef.: C 77.8, H 5.0, N 4.1

16. Darstellung von 10-o-Phenetidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 2,6 g o-Phenetidin und 2,5 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Es trat schwaches Aufschäumen und Violettfärbung ein. Die kurze Zeit später orangefarbene Lösung wurde 2 Stunden lang im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit beim Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand sofort 1,5 g gelbe Kristalle ab. Diese schmolzen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 197°. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0234 g Sbst.: 0.0669 g CO_2, 0.0105 g H_2O
0.0469 g „ 1.372 ccm N (19°, 747 mm)
$C_{24}H_{18}O_3N$ Ber.: C 78.0, H 5.2, N 3.8
Gef.: C 78.0, H 5.0, N 3.4

17. Darstellung von 10-m-Phenetidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 wurde eine Mischung von 2,2 ccm m-Phenetidin und 2,8 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Dabei fand Dunkelfärbung und allmähliche Aufhellung der Flüssigkeit statt. Während des 1½stündigen Siedens schieden sich bereits gelbe Kristalle ab, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch bedeutend vermehrten. Menge 1,3 g. Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol 175,5°. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0286 g Sbst.: 0.0819 g CO_2, 0.0138 g H_2O
0.0303 g „ 1.039 ccm N (16°, 746 mm)
$C_{24}H_{19}O_3N$ Ber.: C 78.0, H 5.2, N 3.8
Gef.: C 78.1, H 5.4, N 4.0

18. Darstellung von 10-p-Phenetidino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Mischung von 2,75 g p-Phenetidin und 2,5 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben und 20 Minuten lang im Sieden gehalten. Die erkaltete Flüssigkeit schied über Nacht 1,1 g teils gelb, teils orange gefärbter Kristalle ab. Beim Umkristallisieren aus Methanol oder Aethanol entstanden gelbe Kristalle vom Schmp. 135°. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0318 g Sbst.: 0.0912 g CO_2, 0.0147 g H_2O
0.0428 g „ 1.323 ccm N (18°, 749 mm)
$C_{24}H_{19}O_3N$ Ber.: C 78.0, H 5.2, N 3.8
Gef.: C 78.2, H 5.2, N 3.6

19. Darstellung von 10-β-Naphthylamino-diphensuccindandion-9,12.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurden 2,8 g β-Naphthylamin in Substanz direkt zugegeben. Violettfärbung konnte dabei nicht beobachtet werden. Die Flüssigkeit wurde 2 Stunden lang im Sieden gehalten und färbte sich dabei tief rot. Bei langsamem Erkalten schied sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine Kristallkruste ab, die nach Zugabe von 5 ccm Alkohol durch Erwärmen wieder gelöst wurde. Beim Abkühlen unter Umschwenken entstanden gelbe Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 173° schmolzen. Halogenprobe negativ, Stickstoffprobe positiv.

0.0212 g Sbst.: 0.0645 g CO_2, 0.0092 g H_2O
0.0443 g „ 1.548 ccm N (19°, 750 mm)
$C_{28}H_{17}O_2N$ Ber.: C 83.2, H 4.6, N 3.7
Gef.: C 83.0, H 4.9, N 4.0

20. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 mit α-Naphthylamin.

Zu der unter Rückfluß siedenden Mischung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 und 10 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 2,86 g α-Naphthylamin in 3 ccm Alkohol in einem Guß zugegeben. Aufschäumen und Violettfärbung konnten nicht beobachtet werden. Die Reaktionsflüssigkeit wurde 2 Stunden lang im Sieden gehalten. Beim Erkalten schied sich eine rotbraune Schmiere ab.

Der Versuch wurde mit analysenreinem α-Naphthylamin wiederholt, und zwar wurde letzteres in Substanz direkt der siedenden Lösung von 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 zugesetzt. Dabei trat langsam Dunkelfärbung auf. Die Flüssigkeit wurde 1½ Stunden lang im Sieden gehalten, wobei sie heller und zuletzt tiefrot wurde. Nach dem Erkalten und nach längerem Stehen schied sich ein klebriger, schwarzer bis grauer Bodensatz ab, der längere Zeit mit Methanol am Rückflußkühler ausgekocht wurde. Kristalle waren nicht zu erhalten.

21. Reaktion von 10-Bromdiphensuccindandion-9.12 mit Diphenylamin.

Zu der unter Rückfluß siedenden Lösung von 1,56 g 10-Bromdiphensuccindandion-9,12 in 18 ccm Alkohol wurden 3 g Diphen-

ylamin in Substanz direkt zugegeben. Violettfärbung war kaum zu beobachten. Die Flüssigkeit wurde 1½ Stunden lang im Sieden gehalten und färbte sich dabei rot. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Alkohol fand beim Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand Abscheidung einer geringen Menge farbloser und rot gefärbter Teilchen statt. Die Abscheidung vermehrte sich bei längerem Stehen (0,9 g). Die Mutterlauge wurde dabei grün, später violett. Durch Auskochen mit Methanol konnte der farblose Teil der Abscheidung von dem roten getrennt werden. Schmp.: 135°, Halogenprobe positiv. Es liegt also wohl unverändertes 10-Brom-diphensuccindandion-9,12 vor.

22. Darstellung von 10-Anilino-diphensuccindandion-9,12-chlorhydrat.

0,5 g 10-Anilino-diphensuccindandion-9,12 wurden in 20 ccm Eisessig (oder Benzol) heiß gelöst und in die Lösung trockener Chlorwasserstoff unter Umschwenken eingeleitet. Innerhalb weniger Minuten entfärbte sich die Lösung fast vollständig, wobei das Chlorhydrat des 10-Anilino-diphensuccindandions-9,12 sich in schneeweißen Kriställchen abschied. Diese wurden abgesaugt, mit Aether oder Benzol gewaschen und vorsichtig bei gelinder Wärme getrocknet. Eine Probe des so gewonnenen Chlorhydrats schmolz bei 210—211° unter Orangefärbung. Wird das Chlorhydrat mehrere Stunden lang einer Temperatur von etwa 90° ausgesetzt, dann nimmt es allmählich wieder die gelbe Farbe des 10-Anilino-diphensuccindandions-9,12 an. Ebenso tritt beim Kochen mit Wasser und beim Übergießen mit Alkohol Spaltung des Chlorhydrats in Chlorwasserstoff und das gelbe 10-Anilino-diphensuccindandion-9,12 ein.

0,1 g 10-Anilino-diphensuccindandion-9,12-chlorhydrat (in Eisessig dargestellt) verbrauchten 2,9 ccm n/10 KOH gegenPhenolphthalein.

$C_{22}H_{15}O_2N.HCl = 361{,}59$

Ber.: 10,08 % HCl
Gef.: 10.58 % HCl

0,1 g 10-Anilino-diphensuccindandion-9,12-chlorhydrat (in Benzol dargestellt) verbrauchten 2,76 ccm n/10 KOH gegen Phenolphthalein.

Ber : 10,08 % HCl
Gef.: 10,06 % HCl

23. Abspaltung des Arylaminorestes von den 10-Arylamino-diphensuccindandionen-9,12.

Eine kleine Menge eines der gelben 10-Arylamino-diphensuccindandione-9,12 wurde jeweils mit einer Mischung aus gleichen

Raumteilen Eisessig und konzentrierter Phosphorsäure am Rückfluß erhitzt (z. B. 0,5 g 10-Anilinodiphensuccindandion-9,12 mit 20 ccm Eisessig-Phosphorsäuregemisch). Dabei entstand zuerst eine farblose Lösung, die sich aber bei weiterem Erhitzen rasch tief dunkelviolett färbte und dann unter Aufhellung und Rotorangefärbung rote Kristalle abschied. Die nach dem Erkalten abgesaugten und aus Essigester umkristallisierten roten Kristalle schmolzen bei 284°, waren also mit der Verbindung $C_{31}H_{16}O_3$ identisch.

Die Reaktion verlief in der beschriebenen Weise rasch mit

10–Anilino —
10–o–
10–m– } Toluidino —
10–p–
10–o–
10–p– } Anisidino —
10–o–
10–p– } Phenetidino —

} diphensuccindandion–9,12

etwas langsamer mit 10-Hexahydroanilino-diphensuccindandion-9,12 und 10-β-Naphthylamino-diphensuccindandion-9,12.

Mit 10-m-Anisidino-diphensuccindandion-9,12 und 10-m-Phenetidino-diphensuccindandion-9,12 entstanden nach anfänglicher Violettfärbung dunkelrotbraune Lösungen, aus denen sich keine roten Kristalle gewinnen ließen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Brand spreche ich für seine mir stets in reichem Maße gewährten Ratschläge und für seine liebenswürdige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Hans Ott, Deutscher Staatsangehörigkeit und deutschgläubigen Bekenntnisses, wurde am 28. August 1906 als Sohn des Apothekers Emil Ott in Marburg a. d. Lahn geboren. Im Oktober 1906 zogen meine Eltern nach Ortenberg (Oberhessen). Ich besuchte dort die Volksschule von Ostern 1912 bis Ostern 1916, dann das Gymnasium in Büdingen (Oberhessen), wo ich im März 1925 das Abitur bestand. Von dieser Zeit an widmete ich mich dem Apothekerberuf. Nach zweijähriger Praktikantenzeit, davon $1^1/_2$ Jahre in Ortenberg und $^1/_2$ Jahr in Steinbach-Hallenberg (Thüringen), bestand ich im März 1927 die pharmazeutische Vorprüfung in Darmstadt. Vom 1. April 1927 bis 1. April 1928 war ich in der Löwenapotheke in Frankfurt a. Main als Apothekerassistent. Dann studierte ich zwei Semester an der Universität Wien und zwei Semester an der Universität Berlin Pharmazie. In Berlin bestand ich im Mai 1930 die Pharmazeutische Staatsprüfung. Von da an war ich am Universitätsinstitut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. d. Saale zuerst als Famulus und Vorlesungsassistent und vom 1. April 1931 bis 1. September 1933 als Verwalter einer geteilten, planmäßigen Assistentenstelle für den Unterricht der Praktikanten. Im Januar 1934 bestand ich in Halle das Chemiker-Verbandsexamen. Seit Mai 1934 war ich im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg mit dem Studium der Nahrungsmittelchemie und auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Brand mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Ich bestand meine Doktorprüfung am 1. Juli 1936. Seitdem hielt ich mich teils in Marburg, teils in Ortenberg (Oberhessen) auf.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Wien: Ehrenhaft, Figdor, Klein, Schiffner, Späth.

in Berlin: Diels, Gilg, Mannich, Pringsheim, Sabalitschka, Schürhoff.

in Halle: Reinhold, Rojahn, Tubandt, Vorländer.

in Marburg: Brand, Claußen, Geßner, Kutscher, Nordhausen, Strecker.